Beiträge

zum

Nachweis von Alkaloiden, Glycosiden und Bitterstoffen

bei forensisch-chemischen Arbeiten.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayr. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt am 6. Juni 1899

von

Hans Proelss
aus Kohlberg, Oberpfalz.

Erlangen 1899.
Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

Beiträge

zum

Nachweis von Alkaloiden, Glycosiden und Bitterstoffen

bei forensisch-chemischen Arbeiten.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayr. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt am 6. Juni 1899

von

Hans Proelss
aus Kohlberg, Oberpfalz.

ACAD. LUDWIG MAX. BIBL.

Erlangen 1899.
Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548318_0128

Meiner teuren Gattin

in Liebe und Dankbarkeit gewidmet

vom Verfasser.

I.

Experimentalstudien über die bis jetzt angewandten Methoden zum Alkaloidnachweis von Stass-Otto, Hilger-Küster, Dragendorff, Kippenberger und von Senkowski.

Die gerichtliche Chemie, die Anwendung der qualitativen und quantitativen Analyse auf die Auffindung anorganischer und organischer Gifte, hat eine verantwortungsvolle und schwere Aufgabe. Leichter ist diese noch zu lösen bei anorganischen Giften. Denn hier hat die Analyse, mit Sorgfalt durchgeführt, bei den jetzt gut ausgearbeiteten und erprobten Methoden, klare Reaktionen und gute Resultate. Schwierig aber ist sie bei den organischen Giften, am schwierigsten unter diesen wieder bei dem Nachweis der Alkaloide, Glycoside und Bitterstoffe. Denn hier hat der Chemiker fast immer nur mit sehr geringen Mengen zu arbeiten, die er zudem oft erst aus allen möglichen Objekten zusammensuchen muss, aus Leichenteilen, die oft schon lange in Verwesung übergegangen, und dadurch den grössten Teil dieser Körper schon verändert oder zersetzt haben, und aus denen er dann mit möglichst wenig Verlust und in möglichster Reinheit das Gift isolieren soll, um mit Sicherheit seine Reaktionen ausführen zu können.

Dass sich deshalb über den Nachweis von Alkaloiden eine umfangreiche Litteratur angesammelt hat, ist zu begreifen, und deren Vermehrung nur zu wünschen, da jede Verbesserung hier oft von vielleicht unberechenbarem Nutzen ist.

Vorzüglich sind es hier nun Stass-Otto, Dragen-

dorff, Thoms, Beckurts, Hilger und ihre Schüler, die über dieses Gebiet arbeiteten. Auf Veranlassung des Herrn Hofrat Professor Dr. Hilger ist auch nachfolgende Arbeit gemacht worden, und waren bei diesen Versuchen folgende Fragen leitend:

1) Welche Methode zum Nachweis der Alkaloide verdient auf Grund vergleichender Versuche den Vorzug vor den andern.

2) Wie verhalten sich saure, wässerige Alkaloidsalzlösungen gegenüber den bis jetzt empfohlenen verschiedenen Lösungsmitteln reiner Alkaloide und Bitterstoffe.

3) Wie lange können Alkaloide und Bitterstoffe, die in der forensen Chemie in Betracht kommen, Fäulnissprozessen widerstehen, ohne eine Zersetzung zu erleiden.

4) War bei diesen Studien besonders in den Vordergrund gestellt, festzustellen, ob überhaupt Cocain oder sein Zersetzungsprodukt, das Ecgonin, in forensen Fällen mit Sicherheit nachweisbar ist oder nicht.

Bei dem Nachweis der Alkaloide wird der erwünschte Befund erschwert durch den verschiedenen Charakter der Alkaloide selbst, ihre ungleiche Löslichkeit in den verschiedenen Ausschüttungsflüssigkeiten, und vornehmlich dadurch, dass sich beim Faulen der Leichenteile Körper bilden, die in die Ausschüttlungsflüssigkeit mit übergehen, die Reaktionen der Alkaloide stören, bei ungenauen Arbeiten verhindern, ja sogar bestimmte Alkaloide vortäuschen können. Dazu kommt noch die schneller oder langsamer erfolgende Zersetzung vieler Alkaloide in faulendem Fleisch, die Zersetzungs- und Entgiftungsfähigkeit des Bodens, und der Umstand, dass es für manche Alkaloide überhaupt noch keine einwandsfreien Farben- oder sonstige zum gerichtlichen Nachweis genügende Reaktionen giebt, wie bei Cocai, Cinchonin, andere sehr ungenau sind wie bei Digitalin, oder überhaupt schwer zu erhalten sind wie bei Atropin und Picrotoxin.

Ueber Isolierung, Trennung und Nachweis der Alkaloide existieren nun verschiedene Methoden und Abänderungen, deren wichtigste im Nachfolgenden kurz wiedergegeben wer-

den sollen. Es sind dies die Methoden von 1) Stass-Otto, 2) deren Abänderung durch Hilger-Küster, 3) Dragendorff, 4) Kippenberger und 5) dessen Abänderung durch von Senkowski.

1) Methode von Stass-Otto[1]). Diese Methode gründet sich auf die Thatsache, dass die Weinsäure mit den Alkaloiden Salze bildet, die in Alkohol und Wasser löslich sind, und letzterem teils aus saurer, alkalischer oder ammoniakalischer Lösung durch Aether oder Amylalkohol wieder entzogen werden können.

Stass-Otto lassen nach 2 maliger, je $^1/_2$ stündiger Extraktion der mit Weinsäure angesäuerten Untersuchungsobjekte durch Alkohol auf dem Wasserbad die vereinigten Filtrate abdampfen, und durch wiederholte Aufnahme des Verdunstungsrückstandes in Wasser und Alkohol und Wiederabdampfen reinigen, die resultierende Flüssigkeit sowohl sauer als alkalisch mit Aether, ammoniakalisch mit Amylalkohol ausschütteln. Es sind also bei Stass-Otto die Alkaloide, Glycoside und Bitterstoffe in 3 Gruppen gebracht, in solche die

aus saurer Lösung in Aether
aus alkalischer Lösung in Aether
aus ammoniakalischer in Amylalkohol

übergehen.

Die vielen Abänderungen dieser Methode, deren Gründe später besprochen werden sollen, beruhen nun darauf, dass man entweder die Reinigung des alkoholischen Auszuges abzukürzen und zu verbessern suchte, oder indem man anstatt des Alkohols zur Extraktion Wasser oder Glycerin anwandte, wobei zur Ansäuerung anstatt Weinsäure Schwefelsäure, Salzsäure, Oxalsäure oder Essigsäure gebraucht wurde, oder man ersetzte den Aether und Amylalkohol beim Ausschütteln durch andere Flüssigkeiten wie Chloroform, Benzol.

Die Reinigungsarbeit abzukürzen und zu verbessern

---

1) Annalen der Chemie 1852, 379 und Otto, Anleitung zur Ermittlung der Gifte S. 103.

suchten Hilger-Küster, Kippenberger und von Senkowski.

2) Hilger-Küster[1]) behalten hiebei die Extraktion mit weinsaurem Alkohol bei, lassen aber die vereinigten alkoholischen Auszüge nicht wie bei Stass reinigen, sondern mit gebranntem Gyps eintrocknen, die getrocknete Masse pulvern, und nun direkt, anstatt der Ausschüttlung im Scheidetrichter, im Soxhlet-Apparat mit Aether ausziehen. Es werden dann die Alkaloide der Gruppe I nach Stass erhalten. Der der Gypsmasse anhaftende Aether wird verdunstet, die Masse mit einer konzentrierten Natroncarbonatlösung alkalisch gemacht, eingetrocknet, gepulvert und wieder im Soxhlet-Apparat mit Aether ausgezogen = Gruppe II der Alkaloide. Narcotin geht hier schon in den sauren Auszug, Morphin in den alkalischen über. Wegen der Schwerlöslichkeit des Morphin in Aether muss 2—3 Stunden extrahiert werden.

Jansen[2]) lässt die Gypsmasse mit Chloroform ausziehen und Morphin nach dem Verdunsten mit Amylalkohol gewinnen. Die Gypsmasse wird hier als Reinigungsmittel angewandt, da der Gyps die Eigenschaft hat, Farbstoff auf sich niederzuschlagen.

3) Dragendorff[3]) lässt mit schwefelsäurehaltigem Wasser 2 mal je 2 Stunden extrahieren, filtrieren, abdampfen, dann mit 90—95%igem Alkohol 24 Stunden macerieren und den Alkohol dann abdunsten. Durch diese Behandlung mit Alkohol, nachfolgender Wiederaufnahme in Wasser und Ausschütteln mit Petroläther lässt er fette, färbende und verunreinigende Substanzen entfernen.

Die saure Flüssigkeit wird nun mit Petroläther, Benzol,

---

1) Forschungsberichte über Lebensmittel und ihre Beziehungen zur Hygiene, Jahrg. I, 1894, S. 14.

2) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. Jahrg. 1893, Heft 1 und 2.

3) Dragendorff, die gerichtlich-chemische Ermittlung von Giften 1895, S. 149.

Chloroform und Amylalkohol ausgeschüttelt, dann mit NH_3 ammoniakalisch gemacht und wieder mit diesen 4 Flüssigkeiten ausgeschüttelt. Dragendorff teilt also die Alkaloide in 8 Gruppen, in solche, die aus saurer Lösung in Petroläther, Benzol, Chloroform oder Amylalkohol übergehen, und wieder in 4, die aus ammoniakalischer Lösung durch diese Flüssigkeiten extrahiert werden.

Bei all diesen Methoden wurde darüber geklagt, dass trotz der Reinigung Farbstoffe, Ptomaine und sonstige störende Substanzen nicht genügend entfernt würden und so in die Ausschüttlungsflüssigkeit mit übergingen.

Desshalb hat schon Hilger in Gemeinschaft mit Tamba [1]) nach einem Mittel gesucht, die Alkaloide von den Ptomainen zu trennen. Er fand, dass aus ätherischen Lösungen von Ptomainen und Alkaloiden nach Zusatz einer entsprechenden Menge gesättigter ätherischer Oxalsäurelösung nach längerem Stehen die Alkaloide in Form eines krystallinischen Oxalates sich vollkommen ausscheiden, die Ptomaine dagegen in Lösung bleiben.

4) Die Möglichkeit vollständiger Entfernung aller Ptomaine und sonstiger störender Substanzen und daraus resultierende krystallklare Ausschüttlungsrückstände will Kippenberger [2]) in der Glyceringerbsäure gefunden haben.

Er sucht durch diese die Ptomaine schon beim Extrahieren der betr. Objekte zu entfernen. Albumine, Peptone, Amine, Amide, Nitrite, Aldehyde, schwefelhaltige Produkte, kurz alles, was sich bei Fäulniss von Leichenteilen bilden kann, wird nach Kippenberger durch die Gerbsäure zusammen mit den Alkaloiden niedergeschlagen. Letztere werden aber durch das zugegebene Glycerin wieder gelöst, während die Ptomaine ungelöst bleiben.

Er lässt die zu untersuchende, mit Weinsäure ange-

1) K. Tamba, Inaugural-Dissert., Erlangen und Archiv der Pharmacie 1887, 408.

2) Kippenberger, Beiträge zur Reinisolierung, quant. Trennung und chem. Charakteristik der Alkaloide in forensen Fällen. Analyt. Chemie 34, 294—346.

säuerte, Masse direkt mit reichlich (10 % Gerbsäure enthaltendem Glycerin 2 Tage bei ca 40° extrahieren, abgiessen-colieren, filtrieren, vom Blutfibrin und event. gelöstem Albumin durch Erhitzen auf 50° befreien, die erkaltete Flüssigkeit wieder filtrieren und behufs Entfettung und Entfernung von färbenden Substanzen mit Petroläther ausschütteln. Dann werden die Alkaloide zunächst aus saurer, dann mit Kalilauge alkalisch gemachter Flüssigkeit ausgeschüttelt, hierauf mit Kaliumbicarbonat versetzt und mit alkoholischem Chloroform Morphin und Narcein gewonnen; endlich mit Chlornatrium versetzt, und mit ätherhaltigem Chloroform Strophantin extrahiert. Nach ihm erhält man also 4 Gruppen von Alkaloiden:

Solche die
aus saurer Lösung mit Chloroform
aus alkalischer (KOH) mit Chloroform
aus alkalischer ($KHCO_3$) und Alkohol-Chloroform
aus mit NaCl versetzter und ätherhaltigem Chioroform
gewonnen werden.

5) von Sentowski[1]) aber kann die Angaben Kippenbergers über Trennnng der Ptomaine- und Alkaloidtannate durch Glycerin und einige sonstige Voraussetzungen und Behauptungen desselben nach seinen Versuchen nicht bestätigen, und schlägt eine neue Methode vor, die im Nachfolgenden etwas ausführlicher wiedergegeben werden soll.

100 gr Leichenteile werden mit 100 gr mit Weinsäure angesäuertem Wasser einen Tag unter öfterem Umrühren stehen gelassen, dann abgepresst, filtriert, und das gewöhnlich etwas trübe Filtrat mit einer genügenden Menge 10%iger Tanninlösung versetzt. Zu grosser Ueberschuss von Tannin ist zu vermeiden. Desswegen soll man die Tanninlösung aus einer Burette zufliessen lassen, bis eine abfiltrierte Probe der Flüssigkeit mit Tannin keinen Niederschlag mehr giebt. (10 - 15 gr 10%iger Lösung genügen auf

1) Ueber die gerichtlich-chemische Ermittlung von Pflanzengiften. Analyt. Chemie 1898, Heft 6, 359.

100 gr Leichenteile). Sofort wird dann genügend Hautpulver hinzugefügt, unter Umrühren einige Stunden stehen lassen, und dann abfiltriert. Filtrat soll klar sein und direkt zur Ausschüttlung verwendet werden können. Es ist darauf zu achten, dass die Flüssigkeit bis zur Ausschüttlung genügend sauer gehalten wird. Zur Ausschüttlung nimmt von Sentowski 20%iges alkoholhaltiges Chloroform.

6) Eine früher sehr bekannte, jetzt aber wenig mehr angewandte Methode ist die von Erdtmann und Uslar[1]), nach der mit salzsäurehaltigem Wasser extrahiert wurde. (Palm[2]) nahm Phosphorsäure, da er beim Eindampfen eine Einwirkung der Salzsäure auf Concin und Nicotin befürchtete). Die colierte und filtrierte Flüssigkeit wurde dann direkt mit NH_3 versetzt, zur Trockne abgedampft und mit Amylalkohol ausgeschüttelt.

Diese Methode wurde gar nicht in Vergleich gezogen, da der ganzen Arbeit auch die Absicht zu Grunde lag, den Amylalkohol, über dessen unangenehme Eigenschaften alle Autoren einig sind, vollständig aus dem Alkaloid-Nachweis zu entfernen, wie dies ja auch schon Guhl, Kippenberger, v. Senkowski gethan, und ihn mit befriedigendem Resultat teils durch Essigäther, alkoholhaltigem Chloroform oder Alkohol allein ersetzt haben.

Amylalkohol löst nicht blos die Alkaloide, sondern in hohem Grade auch fette, färbende Substanzen und Ptomaine. Wird er nicht ganz frisch rektifiziert angewandt, so giebt er für sich allein schon Verdunstungsrückstände, die auf einige Alkaloidreagentien zersetzend einwirken. Er ist schwer zu verdampfen, da er erst bei 132° siedet, und ist seine Anwendung schon desswegen gefährlich bei flüchtigen und sich leicht zersetzenden Alkaloiden, wie Coniin, Nicotin, Atropin. Seine Dämpfe erzeugen Husten und Kopfweh.

Dragendorff glaubt ihn bei Morphin noch nicht ent-

---

1) Annalen der Chemie 1861, 12 S. u. Analyt. Chemie 1862, 267.

2) Pharmazeutische Zeitschrift für Russland 1862, 4 und analyt. Chemie II, 114.

behren zu können, rät aber selbst, seinen Gebrauch auf ein Minimum zu beschränken. Bergeron und L'hôte wollen ihn aber gerade bei Morphin entfernt haben, da bei physiologischen Versuchen Amylalkohol allein Narkose erzeugen und so Morphin vortäuschen können. Guhl[1]) lässt, um Amylalkohol zu umgehen, Morphin mit Kaliumbicarbonat fällen und dann mit absolutem Alkohol aufnehmen.

Renard[2]) benützt ebenso wie Poellnitz und Valser bei Morphin Essigäther, Kippenberger und von Senkowski alkoholhaltiges Chloroform.

Vorstehende 6 Methoden sind die bis jetzt bekanntesten, von denen die nach Stass-Otto, Dragendorff, Hilger-Küster allgemeiner in der Praxis angewendet werden. Krippenberger und von Senkowski haben ihr Verfahren erst in neuerer Zeit veröffentlicht.

Nebeneinandergestellt ergeben die Methoden in Bezug auf Extraktionsflüssigkeit, angewandte Säure, Reinigungsart und Ausschüttlungsmethode die auf nächster Seite folgende Tabelle:

Ausser diesen Hauptmethoden giebt es noch eine grosse Anzahl von Abänderungs- und Verbesserungsvorschlägen, deren wichtigste zur Vervollständigung des referierenden Teils der Arbeit im Nachfolgenden noch kurz berührt werden sollen.

Die Abänderungsvorschläge bewegen sich hauptsächlich in 2 Richtungen:

1) Die Alkaloide sollen auf dem Wege der Fällung aus ihren Lösungen abgeschieden und durch ein geeignetes Lösungsmittel wieder aufgenommen werden. Hieher gehört Kippenberger und von Senkowski.

2) Der wässerige oder alkoholische Auszug soll verdunstet werden, und erst der getrocknete und pulverisierte Rückstand extrahiert werden, wie bei Hilger-Küster.

Ausserdem entstanden Abänderungen dadurch, dass zur

---

1) Analyt. Chemie 1874. 351.

2) Jahresbericht der Pharmazie 1876. 639.

	Stass-Otto	Hilger-Küster	Dragendorff	Kippenberger	v. Senkowski
Extraktion mit:	Alkohol	Alkohol	Wasser	Glycerin	Wasser
Ansäuerung mit:	Weinsäure	Weinsäure	Schwefelsäure	Weinsäure	Weinsäure
Reinigung durch:	den Alkohol schon teilweise beim Extrahieren, dann Abdampfen, Wiederaufnahme mit absol. Alkohol und zuletzt wieder mit Wasser	Eintrocknen mit Gyps	Macerieren mit Alkohol, Verdunsten, Aufnahme in Wasser, Ausschütteln mit Petroläther	mit Gerbsäure und Petroläther	mit Gerbsäure und Hautpulver
Ausschütteln mit:	Aus saurer und alkalischer (Na_2CO_3) Lösung mit Aether, aus ammoniakalischer mit Amylalkohol	wie bei Stass-Otto, aber ohne Amylalkohol	mit Petroläther, Benzol, Chloroform, Amylalkohol, sowohl aus saurer als ammoniak. Lösung	mit Chloroform je aus saurer u. (alkalischer KOH) Lösung $KHCO_3$ u. alkoh. Chlorof. NaCl u. äther. Chlorof.	wie Kippenberger mit 20% alkohol. Chloroform

Ansäuerung verschiedene Säuren angewendet oder zum Ausschütteln andere Flüssigkeiten als Aether vorgeschlagen wurden.

So lässt Beckurts[1]) statt mit Weinsäure mit Oxalsäure ansäuern, die Extraktionsflüssigkeit mit Kalk oder Baryt behufs Reinigung und Entfernung störender Substanzen fällen und mit Aether ausschütteln.

Cavendoni lässt mit 60%igem schwefelsäurehaltigem Weingeist extrahieren, mit Bleiacetat fällen, und das Blei wieder mit Schwefelwasserstoff abscheiden. H_2S wird dann durch Erhitzen entfernt und mit Aether ausgeschüttelt. Schwefelsäurehaltigen Alkohol zur Extraktion und Fällen mit Baryt empfiehlt auch Focke[2]).

Boussignault fällt mit Tannin.

Sonnenschein fällt mit Phosphormolybdänsäure.

Meyer fällt mit Kaliumquecksilberjodid.

Chandelon[3]) lässt mit oxalsäurehaltigem Alkohol extrahieren und mit Gyps eintrocknen.

Versuch 1.

Ein Versuch einer Fällungsmethode wurde auch von mir gemacht, indem der weingeistige, filtrierte Auszug von mit Digitalin und Strychnin vergifteten Leichenteilen direkt mit frischgefälltem Bleihydroxyd versetzt, die Flüssigkeit mit dem Niederschlag zur Trockne eingedampft, und nun mit Aether im Soxhlet-Apparate ausgezogen wurde. Die Befunde waren aber wenig befriedigend und wurde die Sache nicht weiter verfolgt.

Graham lässt fremde Stoffe und färbende Substanzen durch Kohle absorbieren. Es stellte sich aber heraus, dass die Kohle Alkaloide zurückhält und zersetzt. Besonders Morphin wird nach Lefort[4]) absorbiert, und ist weder

1) Chemisches Centralblatt 15, 905 und Archiv der Pharmazie 1889, 996.

2) Archiv der Pharmazie 1884.

3) Analyt. Chemie 24, 485.

4) Analyt. Chemie 1862, 134.

durch kalten noch warmen Alkohol daraus wieder zu gewinnen.

Guhl[1]) wandte, um bei Morphin nicht Amylalkohol benutzen zu müssen, folgendes Verfahren an: Er lässt, nachdem die saure Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt ist, direkt mit Kaliumcarbonat versetzen, wodurch Morphin gefällt wird. Dann wird erwärmt, um die Kohlensäure, welche Strychnin in Lösung halten würde, zu entfernen. Hierauf wird wieder mit Aether geschüttelt, um die zweite Gruppe der Alkaloide zu gewinnen. Sind alle Alkaloide ausgezogen, so wird abgedunstet, und behufs Lösung des Morphins mit absolutem Alkohol gekocht.

Rodgers und Girdwood lassen mit salzsäurehaltigem Wasser extrahieren, wie bei Stass reinigen und mit Chloroform ausschütteln.

Thomas[2]) säuert mit verdünnter Essigsäure an, lässt mit KOH alkalisch machen, und mit Chloroform ausschütteln.

Auch Pettenkofer, Prollins wenden Chloroform zur Ausschüttlung an, Allen Chloroform und Aether gemischt.

Kastrop[3]) hat ebenfalls eine Methode aufgestellt, bei der er Essigäther verwendet, ebenso Seyda[4]), der Aether, Chloroform und Amylalkohol abwechselnd verwendet. Seyda[5]) empfiehlt überdies Mischung von Flüssigkeiten schon bei der Extraktion nicht blos beim Ausschütteln.

Speziell für Blut hat Kobert[6]) ein Verfahren ausgearbeitet, bei dem er die fremden Substanzen, Blutfarbstoff u. s. w. mit Essigsäure und Zinkstaub schüttelt und das Zink dann mit Na_2S fällt.

---

1) Analyt. Chemie 1874, 351.

2) Analyt. Chemie I. 517.

3) Jahresbericht der Pharmazie 1874, 481.

4) Chemiker-Zeitung 1890, 31, 51, 128, 181, 198.

5) Analyt. Chemie XXI, 769.

6) Vortrag bei der Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Halle 1891.

Ausser diesen Methoden, die alle ausgearbeitet und geeignet sind zum Nachweis aller Alkaloide im analytischen Gang sind nun noch verschiedene Vorschläge gemacht zum Nachweis einzelner Alkaloide, die vielleicht später, wenn besser erprobt und ausgearbeitet noch eine Zukunft haben. Sie seien zur Vervollständigung und weil interessant hier noch angeführt:

So hat Hedwig [1]) die Krystallform der Sublimationsprodukte der Alkaloide zur Unterscheidung derselben benützt, und hat diese Methode für Morphin, Strychnin, Brucin, Veratrin, Aconitin, Atropin, Solanin und Digitalin ausgearbeitet.

Grandeau [2]) benützt die Diffusionsfähigkeit der Alkaloide zum Nachweis, ebenso Cossa, Reveil [3]) und St. Claire-Gray [4]).

Sogar Spektralanalyse [5]), Photographie, Mikroskop [6]), galvanischer Strom [7]), Spektroskop [8]), Mikrospektroskop, Refraktometer sind schon versucht worden, ebenso Schmelzpunktbestimmungen, Krystallformen [9]), Verhalten von Alkaloidlösungen gegen polarisiertes Licht, Absorption farblos erscheinender Alkaloide im ultravioletten Licht.

Ausserdem hat Fresenius [10]) auf Grund des verschie-

1) Sublimation der Alkaloide und ihre mikrochemische Verwendung für die differentielle Diagnose derselben. Analyt. Chemie III.

2) Dialyse der Alkaloide, Analyt. Chemie III, 254 u. V, 91.

3) Analyt. Chemie V, 266.

4) Analyt. Chemie 1873, 125.

5) Die Photographie im Dienste der gerichtl. Chemie. Jahresb. d. Ph. 1888, 542.

6) Archiv der Pharmazie 1881, 258.

7) Pharmaz. Centralhalle 38, 800, Chemiker-Zeitung 98, 639 Archiv d. Ph. 97, 38, 133.

8) Pharmaz. Zeitschrift für Russland 1891, 83.

9) Jahresbericht der Pharmazie Bd. 25, 129, 183, 193, Bd. 26, 9, 129.

10) Fresenius, Anleitung zur qualitativen Analyse.
Ausserdem: Analyt. Chemie XI, 164, 343, XVI, 139, 141, XIII, 110, XXI, 152, XXIV, 485.
Archiv der Pharmazie 1880. 317.
Pharmazeut. Centralhalle 34, 524, 590.

denen Verhaltens der Alkaloide gegen Fällungsmittel einen systematischen Gang zum Auffinden derselben angegeben.

Im Vorstehenden wurde versucht, ein möglichst vollständiges Bild der bis jetzt in der gerichtlich chemischen Litteratur veröffentlichten Methoden, Abänderungs- und Verbesserungsvorschläge für den Nachweis der Alkaloide zu geben. Schon durch die Angabe dieser massenhaften Litteratur ist gezeigt, dass das Ideal einer Methode noch nicht erreicht, ja dass man sich noch gar nicht klar ist, welcher unter den vielen Vorschlägen eigentlich bei einem Nachweis anzuwenden sei. Auf diese Weise war die Aufgabe für den ersten Teil der Arbeit sofort gegeben. Es war zu untersuchen, nach welcher Methode man am schnellsten, glattesten zu einem möglichst klaren, am wenigsten durch färbende Substanzen oder Ptomaine gestörten Ergebnis komme, oder wenigstens dem Lernenden oder Praktiker die Mängel und Vorzüge jeder einzelnen im Vergleich mit den andern zu zeigen, und ihm so im konkreten Falle die Auswahl der Methode zu erleichtern. Die vielen kleineren Abänderungsvorschläge, die oft mehr individuell und meist nur für bestimmte Alkaloide ausgearbeitet sind, konnten hier sofort ausser Vergleich gesetzt werden. Es waren aber zu vergleichen die Methoden von Stass-Otto, Dragendorff, die Gypsmethode von Hilger-Küster als wirklich in die Praxis übergegangen, die Methoden von Kippenberger und von Senkowski als neu zu erproben.

Weiteren Anlass zu Versuchen gaben beim Studium der Litteratur die schwankenden Angaben über die Lösungsfähigkeit verschiedener Flüssigkeiten gegenüber den Alkaloiden, ebenso über die Dauer der Widerstandsfähigkeit verschiedener Alkaloide gegen Fäulnis, resp. über die Dauer ihrer Nachweisbarkeit in Leichenteilen.

Speziell wurden noch Versuche gemacht über den Nachweis von Cocain und Ecgonin, und behufs Auffindung einer diesen Nachweis erleichternden Farben- oder sonstigen charakteristischen Reaktion.

Zum Zwecke des Vergleiches der 5 Methoden waren

dieselben mit vergifteten Material durchzuarbeiten, Zeitdauer der Extraktion, Filtration, Reinigung, Ausschüttelung und Befunde zu vergleichen, andrerseits am unvergifteten, faulenden Material zu untersuchen, bei welcher Methode durch die Reinigung am meisten die Körper entfernt waren, die mit den allgemeinen Alkaloidreagentien Niederschläge, d. h. also Anlass zu Täuschungen oder vollständige Verhinderung der betr. Reaktion geben konnten.

Es wurden vergiftet:

1) Kartoffelbrei 2) Blut und Leber

je mit 0,1 gr Morphinchlorhydrat
0,1 gr Strychnin
0,5 gr Digitalin

8 Tage offen stehen gelassen, und dann je 50 gr der zersetzten Masse zur Untersuchung genommen.

Es ergab sich folgendes Schema:

Versuch 2. 1) Kartoffelbrei.

	Stass-Otto	Dragendorff	Hilger-Küster	Kippenberger	v. Senkowsky
Dauer der Extraktion:	2mal je $^1/_2$ Std.	4 Stunden	1 Stunde	2 Tage	$1^1/_2$ Tag
Dauer der Reinigung:	etwa 3 Std.	24 Stunden	2 Stunden		
Farbe des Auszugs:	schwach grüngelb	geschwärzt	schwach grüngelb	schmierig trübe	schmierig trübe
Filtrierung:	ziemlich rasch	sehr langsam	rasch	sehr langsam	kaum zu filtrieren
Ausschüttelung:	keine Emulsion	Emuls. u. Gelatine	keine Emulsion:	Emuls. u. Gelatine	Emulsion
Zahl der Ausschüttelungen:	3	8	8	3	3
Befund:					
Digitalin:	nichts	schwach	deutlich	gut	deutlich
Strychnin:	schwach	schwach	sehr deutlich	gut	schwach
Morphin:	schwach	schwach	deutlich	schwach	schwach

Versuch 3. 2) Blut und Leber.

Dauer der Extraktion:	wie oben	wie oben	wie oben	wie oben	wie oben
Dauer der Reinigung:	wie oben	wie oben	wie oben	wie oben	wie oben
Farbe des Auszugs:	schwarzbraun	gelb, trübe	schwarzbraun	trübe gelb	trübe gelb
Filtrierung:	wie oben	wie oben	wie oben	wie oben	wie oben
Ausschüttlung:	wie oben	Emulsion	keine Emulsion	Emulsion	Emulsion
Befund:					
Digitalin:	deutlich	schwach	deutlich	deutlich	deutlich
Strychnin:	deutlich	deutlich	sehr deutlich	schwach	schwach
Morphin:	schwach	schwach	schwach	sehr schwach	schwach

Versuch 4.

Nach obigen Versuchen schien Stass-Otto die angenehmste Methode zu sein. Es wurde zur Nachprobe nochmal ein 23 Tage an der Luft gestandener, auf die nemliche Art vergifteter Wirsing nach dieser Methode untersucht. Es ergab sich wieder rasche Filtrierung, um schwache Emulsionsbildung und genügend deutliche Resultate.

Versuch 5.

Da bei den Arbeiten nach Kippenberger und von Senkowski die meisten Schwierigkeiten die kaum zu filtrierenden, dicken, schwierigen, durch Extraktion mit Glycerin und Gerbsäure erhaltene Flüssigkeiten boten, so wurde eine Kombination mit Alkohol versucht, die aber negative Resultate hatte.

Auffallend war, dass bei der Ausschüttlung mit Aether Strychnin sogar in Krystallen gewonnen wurde, obwohl nach Litteraturangaben Strychnin in Aether weniger löslich ist. Freilich wurde, anstatt mit Na_2CO_3 mit NH_3 versetzt.

Kippenberger behauptet nun, dass bei seiner Methode alle Ptomaine und störenden Substanzen schon bei der Extraktion entfernt würden, eine Reinigung also nicht mehr notwendig sei. Dies nun nachzuprüfen und zugleich zu sehen, in welchem Maasse dies bei den andern Methoden zutrifft, war Aufgabe der nächsten Versuche.

Versuch 6.

Es wurden zu diesem Zweck 500 gr Fleisch und Blut, unvergiftet, dem früher zu andern Zwecken schon Albumin und Peptone entzogen war, dann 3 Wochen an der Luft offen gestanden, wieder mit Albumine und Pepton gemischt. Je 100 gr davon wurden für die einzelnen Methoden genommen, nach diesen extrahiert, gereinigt, und dann sowohl die zum Ausschütteln fertige saure Flüssigkeit, als die alkalischen und ammoniakalischen Ausschüttelungen, nachdem sie verdunstet und wieder in saurem Wasser aufgenommen waren, mit den allgemeinen Alkaloidreagentien untersucht.

Es ergab sich folgendes:

	Stass-Otto	Dragendorff	Hilger-Küster	Kippenberger	v. Senkowski
1) Saure Flüssigkeit gereinigt, zum Ausschütteln fertig:	PM Niederschlag KWJ Niederschlag KJJ Niederschlag Tannin-Niederschl. und alle sonstigen Reagentien	Ebenso		keine Fällung	Die mit Tannin behandelte saure Flüssigkeit filtriert gab blos mit $HgCl_2$ und KWJ Niederschläge, PM tiefbraun. Mit Hautpulver behandelt überhaupt kein Niederschlag mehr.
2) Saure Flüssigkeit mit Aether resp. Chloroform extrahiert, verdunstes, und wieder in saurem Wasser aufgenommen:	Niederschlag blos mehr mit KWJ	ebenso	kein Niederschlag	kein Niederschlag	kein Niederschlag
3) Aus alkalischer, resp ammoniakalischer Lösung verdunstet, und wieder in saurem Wasser aufgenommen:	kein Niederschlag mehr	ebenso	ebenso	ebenso	ebenso

Nach Vorstehendem ergaben die sauren frischen Auszüge nach Stass-Otto und Dragendorff mit allen Reagentien Niederschläge, bei Wiederaufnahme nach Verdunstung Stass und Dragendorff blos mehr mit KWJ, das aber als ein sehr unzuverlässiges Reagenz sich zeigte, da es schon mit viel Wasser allein Niederschläge gab.

Versuch 7.

Die Reaktionen wurden je nach einigen Tagen mit den bis dahin offen gestandenen Auszügen wiederholt. Es zeigte sich, dass die Niederschläge immer schwächer wurden, die störenden Substanzen sich also immer mehr zersetzten und verschwanden.

Methode Hilger-Küster, Kippenberger und von Senkowski gaben bei diesem Versuch keine Niederschläge. Es wäre also anzunehmen gewesen, dass Kippenberger recht habe, und Glycerintamin wirklich vorzüglich reinige. Nach einigen Tagen zeigten sich aber auch in den Reagenzgläsern, in denen die Reaktionen mit Kippenbergers Auszug gemacht worden waren, Niederschläge. In der Annahme, dass sich bei Kippenberger blos desswegen keine Niederschläge gebildet, weil schon ausgezogenes und schon 3 Wochen gestandenes Fleisch verwendet worden war, wurde nochmal frisches, unausgezogenes, erst 4 Tage gestandenes Fleisch noch einmal nach Kippenberger extrahiert. Alle Reagentien ergaben sofort Niederschläge, mit Ausnahme von KJ·J, das erst nach einigem Stehen Trübung zeigte. Kippenberger hatte also von Stass-Otto und Dragendorff in dieser Beziehung nichts voraus.

Versuch 8.

Um zu erproben, ob nach Stass-Otto mit weinsaurem Alkohol oder nach Kippenberger mit Glycerintamine die zu untersuchende Masse besser ausgezogen resp. erschöpft würde, wurden einerseits 50 gr faulendes Fleisch mit je 0,1 gr Digitalin und Strychnin vergiftet, die Masse mit 0,1 Weinsäure, 50 gr Wasser, 5 gr Glycerin und 5 gr Tannin ausgezogen. Der abgepresste Rückstand wurde mit 100 gr

weinsaurem Alkohol nach Stass-Otto nochmal extrahiert, gereinigt und ausgeschüttelt:

Reaktion auf Digitalin deutlich
auf Strychnin undeutlich.

Kippenbergers Methode hatte also Digitalin weniger, Strychnin gut ausgezogen.

Andrerseits wurden 50 gr wie oben vergiftetes Fleisch mit weinsaurem Alkohol nach Stass extrahiert und abgepresst. Der Rückstand wurde nach Kippenberger mit Glycerintamin nochmals ansgezogen und ausgeschüttelt.

Reaktion auf Digitalin ebenfalls deutlich
auf Strychnin schwach.

So hat Kippenbergers Methode auch hier keinen Vorteil.

Als die Versuche soweit waren, kam mir die Arbeit von Senkowski's[1]) in die Hand. Dieser kritisiert die Arbeit Kippenbergers, und sagt dort, dass die guten Resultate desselben nicht, wie dieser behauptet, allein davon herkämen, dass Glycerin den Niederschlag der gerbsauren Alkaloide löse, den der Ptomaine ungelöst lasse, sondern daher, dass die meisten Alkaloidtannate allein für sich schon in Wasser löslich seien. Dies nun nachzuprüfen, lag im Interesse der Arbeit, und so wurde der nächste Versuch gemacht, um nachzuweisen, welche Alkaloide überhaupt durch Gerbsäure gefällt, und in welchem Maasse die gefällten in Wasser löslich und also in der Ausschüttlung auch ohne Glycerinzusatz nachzuweisen wären. In natürlicher Folge schloss sich dann der nächste Versuch an, dahingehend, auch das Verfahren v. Senkowski's der anstatt Glycerin Hautpulver zur Trennung und Wiederauflösen der Alkaloide verwendet, nachzuprüfen.

Versuch 9.

Es wurden zu diesem Zweck je 0,1 gr des Alkaloids in 10 gr Wasser gelöst, das mit 0,1 gr Weinsäure angesäuert

1) Ueber die gerichtlich-chemische Ausmittlung der pflanzlichen Gifte. Analyt. Chemie 1898, 359.

war, je mit 1 gr Tannin versetzt, 2 Tage stehen gelassen, und dann von denjenigen Alkaloiden, die einen Niederschlag gegeben hatten, die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit klar abgegossen und mit Chloroform ausgeschüttelt, um nachzuweisen, ob auch ohne Glycerinzusatz Alkaloid übergegangen war.

	kalt	warm	erkaltet	nach 2 Tagen	Chloroform Ausschüttlung
Digitalin	Lösung	Ausscheidung	klar	geringer Bodensatz	Reaktion deutlich
Colchicin	teilweise	ganz	klar	ebenso	Reaktion deutlich
Picrotoxin	Lösung		klar		
Conin	teilweise	ganz	klar		
Atropin	Lösung		klar		
Codein	teilweise	ganz	klar		
Strychnin	wenig	ganz aber langsam	Ausscheidung	Bodensatz	Reaktion deutlich
Narcotin	teilweise	ganz	klar	Bodensatz	Reaktion deutlich
Morphin	Lösung		klar		
Brucin	teilweise	ganz aber langsam	klar	Bodensatz	Reaktion deutlich
Veratrin	teilweise	ganz	klar	Bodensatz	Reaktion deutlich
Aconitin	teilweise	ganz	klar		

Nach dieser geben Picrotoxin, Atropin, Concin, Codein, Morphin, Aconitin schon kalt oder warm Lösung, können also direkt ohne Glycerinzusatz ausgeschüttelt werden; von denen, die beim Erkalten oder Stehenlassen Ausscheidung geben, wie Digitalin, Colelucin, Strychnin, Narcotin, Brucin, Veratrin, war trotzdem soviel gelöst geblieben, dass sie beim Ausschütteln mit Chloroform deutlich nachgewiesen werden konnten.

Versuch 10.

Zum nächsten Versuch wurden natürlich blos mehr die Alkaloide genommen, die überhaupt mit Tannin einen Niederschlag oder Ausscheidung gaben. Auch hier ging schon ohne Hautzusatz ein Teil des Alkaloids in Lösung; ebenso ergab sich, dass nach einigen Stunden nach dem Hautpulverzusatz nicht die ganze Menge des Alkaloids gelöst war.

Versuch 11.

Veranlasst durch eine Bemerkung Dragendorffs, dass nicht alle weinsauren Alkaloide in Wasser oder Alkohol gleich löslich wären, ein Teil ungelöst bliebe, und so nach der Stass'schen Methode die Extraktion ungenügend wäre, wurden je 0,1 gr der bekanntesten Alkaloide mit 1 gr weinsaurem Alkohol in der Kälte und Wärme behandelt, aber ebenso auch nach Dragendorff mit schwefelsäurehaltigem Wasser.

Es lösten sich in weinsaurem Alkohol schon kalt leicht auf: Colchicin, Morphin, Codein, Brucin, Narcotin, Atropin, Coniin, Digitalin, Veratrin. Im Wasserbad erwärmt sofort: Pierotoxin, Strychnin und gaben erkaltet keine Ausscheidung mehr.

Versuch 12.

Nach Dragendorff je 0,1 gr Alkaloid mit 10 gr Wasser und 2 Tropfen Schwefelsäure.

Mit Ausnahme von Picrotoxin und Strychnin lösten sich alle schon in der Kälte, die beiden sofort in der Wasserbadwärme.

Ausser diesen Versuchen wurden die einzelnen Methoden noch geprüft bei dem 3. Teile der Arbeit, so dass jede

Methode 4mal durchgearbeitet wurde. Es sollen nun aus diesen Versuchen die Ergebnisse zusammengefasst und ein endgültiges Urteil über die praktische Verwendbarkeit der einzelnen Methoden abgegeben werden. Doch sollen zuerst die in der forensischen Litteratur schon von andern gefällten Kritiken und Bemerkungen hier vorangestellt werden.

Dragendorff sagt über Stass-Otto[1]):

Die Mängel der Methode beständen hauptsächlich darin, dass das Verhalten der hieher gehörigen Alkaloide gegen Lösungsmittel kein gleiches sei. Nicht alle weinsauren und oxalsauren Salze derselben seien in Weingeist gleich löslich, ebenso in Aether, ja ein und dasselbe Akaloid könne je nachdem es krystallinisch oder amorph sei, in derselben Flüssigkeit löslich oder unlöslich sein. Auch der Uebergang aus saurer oder alkalischer wässeriger Lösung in Aether oder umgekehrt erfolge nicht bei allen Alkaloiden leicht und vollständig.

Der wichtigste Einwand gegen die Methode sei wohl der, dass der zum Ausschütteln verwandte Aether nicht selten in einen dicken, emulsionsartigen Zustand versetzt werde, so dass seine Abscheidung von der wässerigen Flüssigkeit, namentlich aber eine völlige Beseitigung des in ihm verteilten Wassers und der in diesem suspendierten fremden Substanzen schwierig sei. Dies sei der Grund, warum immer wieder versucht werde, andere auf abweichenden Principien beruhende Methode an Stass Stelle zu setzen.

Doch sei das Princip der Stass'schen Methode immerhin auch heute noch beachtenswert.

Kippenberger sagt über Stass[2]), Hilger-Küster, Hilger-Tamba: Zur Isolierung, Trennung und Reinigung der Alkaloide sei heutzutage hauptsächlich das Stass'sche Verfahren in Gebrauch, nicht so häufig das nach Dragendorff. Bei vielfachen Untersuchungen in der Praxis und sonstigen Versuchen sei es ihm aber weder mit Hilfe der

---

1) Dragendorff, S. 144.

2) Beiträge zur Reinisolierung etc. von Alkaloiden S. 9.

Stass'schen noch Dragendorff'schen Methode gelungen, Ausschüttlungsflüssigkeiten zu bekommen, die ganz frei von Stoffen waren, die mit den allgemeinen Alkaloidreagentien Niederschläge geben. Die besten Resultate habe er nach dem Vorschlage von Hilger-Tamba erhalten, wenn er die Alkaloide als Oxalate abschied. Doch sei hier die Ausscheidung nicht bei allen Alkaloiden quantitativ.

(Boecklisch hat ausserdem nachgewiesen, dass auch Cadaverin als Oxalat präcipitiert. S. auch Dragendorff S. 169.)

Ueber die Methode Kippenberger sagt Thoms[1]):

Die Methode gebe brauchbare Resultate, und verdiene dadurch, dass sie ohne Schwierigkeiten durchführbar, den Vorzug vor den andern. Als Hauptverdienst hebt er hervor, dass Kippenberger auf die Entfernung der Ptomaine und störende Substanzen sein Hauptaugenmerk richtete.

Auch Nagelvoort[2]) soll Kippenberger günstig kritisieren, doch konnte ich mir die betreffende Litteraturangabe nicht verschaffen, um zu sehen, worauf dieser sein günstiges Urteil gründet.

v. Senkowski[3]) kann die Angaben Kippenbergers über Löslichkeit und Trennung der Alkaloide und Ptomaine durch Glycerintannin nicht bestätigen, und erklärt die trotzdem erhaltenen guten Resultate Kippenbergers durch die nicht absolute Unlöslichkeit der Alkaloidtannate in Wasser. Der Zusatz von Glycerin sei nutzlos, und könne sogar schädlich wirken, da konzentrierte Glycerinlösung auch Eiweis löse, v. Senkowski fand, dass z. B. Colchicin und Helbebocin mit Tannin versetzt, keinen Niederschlag geben, erst bei Verdünnung mit Wasser; ebenso aber auch Pepton Witte erst auf Zusatz von Wasser. Es sei somit kein wesentlicher Unterschied im Verhalten der Alkaloide und Proteinstoffe gegenüber Glyceringerbsäure zu finden, höchstens ein quantitativer.

1) Bericht der pharmazeutischen Gesellschaft 1896, 282.
2) Journal of Pharmacy 1896, 68, 378.
3) Analyt. Chemie 1898 Hf. 6, 359.

Beckarts[1]) kommt ebenfalls zu wenig günstigem Resultat über Kippenbergers Methode:

Er hat gefunden, dass dieselbe teils zu keinem, teils zu ungünstigen Resultat führt, und dass sie für die Praxis keine besonderen Vorzüge besitzt.

Dies die Kritiken, die in der Litteratur zu finden waren. Im folgenden sollen nun die Beobachtungen zusammengestellt werden, die bei dem wiederholten Durcharbeiten der einzelnen Methoden im Verlaufe dieser ganzen Arbeit gemacht wurden.

Beim Arbeiten nach der Stass'schen Methode tritt im Gegensatz zu den andern angenehm hervor die schnelle und doch genügende, zum mindesten nicht schlechtere Extraktion der Masse, das schnelle und glatte Filtrieren neben Erhalten guter Resultate. Unangenehm und aufhaltend ist blos die Reinigungsarbeit, das viele Abdunsten, Wiederaufnehmen in Wasser, wobei gewiss Alkaloid verloren gehen kann, und die Thatsache, dass färbende Substanzen wegen der Wasserlöslichkeit das Aethers eben ziemlich leicht in der Ausschüttlung mit übergehen, der Verdunstungsrückstand daher fast immer gefärbt ist, und durch nochmalige Auflösung in saurem Wasser und Wiederausschütteln gereinigt werden muss. Emulsionsbildungen bemerkte ich bei Stass am wenigsten.

Bei Dragendorff dauert die Extraktion schon länger, Filtrieren ist schwieriger, beim Abdampfen bewirkt die Schwefelsäure oft Verkohlen, zum Mindesten Schwärzung der Flüssigkeit, es sind 8 Ausschüttlungen notwendig, und bei diesen bildet sich fast immer Emulsion und Gelatine, deren Trennung selbst mittelst des von Dragendorff empfohlenen Kunstgriffes schwer vor sich geht. Resultate sind auch nicht besser wie bei Stass.

Die Vorzüge der Methode giebt Dragendorff selbst wieder, wenn er Seite 148 sagt, dass schon desswegen, weil die Methode alle möglichen Fälle berücksichtigt, und dass succesive verschiedene Flüssigkeiten angewendet werden,

---

1) Analyt. Chemie 1896, 422
und Chem. Zentralblatt 1897, 205.

entsprechend der verschiedenen Löslichkeit der Alkaloide, seine Methode den Vorzug verdiene. Dazu ist Dragendorff der einzige, der alle möglichen Stoffe und neueren Arzneimittel schon in seinen Ausschüttlungsgang aufgenommen hat und ist wohl keine Methode so durchgearbeitet wie die seine. Man findet bei ihm fast über alles Auskunft, und man würde nicht umhin können, seine Methode als die beste zu erklären, wenn sie nicht etwas umständlich und in der Praxis doch nicht so angenehm zu arbeiten wäre wie Stass, zumal man bei letzterem mit geringen Abänderungen genau die gleichen Resultate erhält. Dass die Methode auch wirklich in der Praxis weniger angewendet wird, beweist schon der Umstand, dass sie in der durchstudierten Litteratur kaum erwähnt wird. Hilger hält die Anwendung der Schwefelsäure zum Ansäuern für den schwersten Einwand gegen die Methode wegen der verkohlenden und eventuell zersetzenden Einwirkung auf die Alkaloide bei nicht ganz vorsichtigen Arbeiten.

Was die Methode Kippenberger betrifft, so hat sie nach den gemachten Erfahrungen vor den andern nichts voraus. Abgesehen davon, dass seine Behauptung, die nach seiner Methode gewonnene Extraktionsflüssigkeit gebe mit den allgemeinen Alkaloidreagentien keine Niederschläge, durch Versuch 7 nicht bestätigt wurde, ist nach seinem Verfahren sehr schwierig zu arbeiten. Dicke, schwierige Massen, die selbst nach Verdünnen mit Wasser und tagelangem, ja wochenlangem Stehen nicht zu filtrieren sind, sind fast jedesmal die Resultate der Extraktion mit Glycerintannin. Reaktionsresultate sind wie bei den andern Methoden einmal gut, einmal schlecht. Als nicht zu empfehlend ist der Zusatz von KOH beim Alkalisieren, anstatt Natriumkarbonat. Sofort wird die Lösung dunkler, ja schwarz, ein Teil des in Aether unlöslichen Farbstoffes wird löslich gemacht, wodurch die Alkaloide der 2. Gruppe verunreinigt wurden. Hie und da entsteht dadurch unangenehmer Geruch.

Angenehm ist bei seiner Methode die Möglichkeit der direkten Ausschüttlung nach der Extraktion und Filtration.

Besonders hervorzuheben ist der durch seine Methode gelieferte Beweis, dass Amylalkohol bei Morphin ganz gut zu entbehren ist, dass trotzdem gute Resultate erhalten werden, und diese unangenehme Beigabe der gerichtlichen Chemie hoffentlich ganz verschwinden wird.

Dass Glycerin die alleinige Ursache der Trennung der Alkaloid- und Ptomainniederschläge und absolut dazu notwendig und gut sei, ist nach Versuch 9 anzuzweifeln, und hat dies auch schon v. Senkowski getan. Versuch 8 zeigte, dass selbst 2 mal 24 stündige Extraktion mit Glycerintannin die vergiftete Masse nicht vollständig erschöpfte. Ebenso erschweren die fast immer auftretenden Emulsionsbildungen das Arbeiten sehr. Es konnte nichts gefunden werden, was veranlassen könnte, Kippenbergers Methode besser als die andern zu erklären. Die Abkürzung der Reinigungsarbeit wird reichlich hereingebracht durch die längere Extraktionsdauer und das verzweifelt langsame oft sogar unmögliche Filtrieren. Was von ihm zu übernehmen ist, ist die Ausschüttlung des Morphins mit alkoholischem Chloroform aus mit Kaliumbicarbonat versetzter Lösung.

Was bei Kippenbergers Methode über schmierige, nicht klar zu bekommende und unfiltrierbare Flüssigkeiten beobachtet wurde, trifft bei v. Senkowski's Verfahren in demselben Grad zu. Ausserdem auch hier keine vollständige Entfernung störender Substanzen, starke Emulsionsbildung, und doch keine besseren Resultate. Extraktion ist nicht erschöpfend, was vorherzusehen war, da kaltes, weinsäurehaltiges Wasser wohl schwerlich alle Alkaloide vollständig lösen wird. v. Senkowski selbst hält freilich gerade für einen besondern Vorteil seiner Methode, dass dieselbe das Erhitzen und Abdampfen der wässerigen Lösung vermeidet, was besonders bei leicht zersetzlichen Giften wie Atropin und Aconitin Beachtung verdiene. Gegenüber der Zersetzung der Alkaloidtannate mit $Pb(OH)_2$ biete das Hautpulver, das in wässeriger Suspension wirke, ohne dass man den Niederschlag zu trocknen brauche, einen wesentlichen Vorteil.

Gute Resultate und angenehmes Arbeiten zugleich bot

die Methode Hilger-Küster. Nicht nur die schnelle und genügende Extraktion der Masse mit weinsaurem Alkohol am Rückflusskühler, schnellen und glatte Filtration wie bei Stass, erspart sie auch noch dass viele Abdampfen und Wiederaufnehmen durch einfaches Eintrocknen mit Gyps, und die Ausschüttlungsarbeit, da die gepulverte Gypsmasse von selbst im Soxhletapparate extrahiert wird. Als besonderer Vorteil ist hervorzuheben, dass sowohl aus saurer als alkalischer Extraktion keine Spur Wasser in den Aether übergehen kann, so dass nach Abdunstung des Aetherauszuges nach einer einzigen Wiederaufnahme in Wasser die Alkaloide farblos auf dem Schälchen zu erhalten sind. Dadurch auch die scharfen und deutlichen Reaktionen. Bei den andern Methoden ist es nie zu verhindern, dass etwas Wasser mit den darin gelösten fremden und störenden Substanzen in Aether, Chloroform oder Benzol übergeht, die dann eben, da wasserlöslich, durch Wiederaufnahme in Wasser nicht zu entfernen sind.

Vorstehende Beobachtungen zusammengefasst ergeben, dass die Stass'sche Methode der Extraktion mit weinsaurem Alkohol in Verbindung mit der Hilger-Küster'schen Abänderung zur Zeit noch das beste Verfahren zum Nachweis der Alkaloide in gerichtlichen Fällen ist. Freilich ist damit das Ideal einer Methode noch nicht erreicht, wenn man von einem solchen vollständige Erschöpfung des Untersuchungsobjektes, schnelles und glattes Arbeiten, vollständige Entfernung aller färbenden und störenden Substanzen vor der Ausschüttlung, und vollständig klare Reaktionen verlangt. Es ist überhaupt zu bezweifeln, ob solch ein Ideal je erreicht wird. Eine Flüssigkeit, die alle Alkaloide gleich löst, wird schwerlich gefunden werden, und zudem scheint die Ausgiebigkeit der Extraktion und Löslichkeit eines Alkaloids in einer Flüssigkeit je nach Beschaffenheit des Untersuchungsobjektes zu wechseln.

Der Einwand Dragendorffs gegen Stass, dass nicht alle weinsauren Alkaloide gleich in Alkohol löslich seien, ist durch Versuch 11 auch auf Dragendorff ausgedehnt, da

auch nicht alle Alkaloide gleichmässig in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser löslich sind. Dasselbe gilt übrigens bei Kippenberger für Glycerintannin.

Dass der Aether nicht alle Alkaloide gleich gut löst, ist ja richtig, aber erstens trifft dies auch bei Chloroform und Benzol zu, und zweitens lässt sich ja der Aether leicht durch eine andere Flüssigkeit ersetzen, ohne dem Prinzip der Stass'schen Methode Abbruch zu thun.

Nimmt man, wie Dragendorff, entsprechend der verschiedenen Löslichkeit der Alkaloide, verschiedene Flüssigkeiten, so wird einerseits die Arbeit sehr verlängert, andrerseits werden die Alkaloide doch nicht glatt getrennt, da in jeder der Flüssigkeit auch von den andern Alkaloiden übergeht, wie Dragendorff selbst zugesteht.

Der Hauptvorwurf gegen Stass war aber wohl der, dass nach seiner Methode farbende und störende Substanzen, besonders die sogenannte Ptomaine oder Leichenalkaloide nicht genügend entfernt würden. Färbende Substanzen lassen sich aber wie bei Kippenberger und Dragendorff durch Entfetten und Ausschütteln mit Petroläther, Abdunsten und Aufnahme mit Wasser entfernen.

Was die Ptomaine betrifft, so ist man jetzt darüber schon viel ruhiger geworden als bei der Entdeckung ihrer Existenz. Man weiss jetzt, dass die meisten Ptomaine überhaupt

1) blos in Aether übergehen, und hier, wie Jansen[1]) nachwies, weitaus der grösste Teil schon aus saurer Lösung;
2) dass sie grösstenteils beim Eindampfen schon zerstört werden;
3) dass sie nie alle Reaktionen eines Alkaloids geben oder dieselbe Wirkung zeigen bei einem physiologischen Versuch;
4) dass sie überhaupt blos da stören, wo es, wie bei Digi-

1) Inaugural-Dissertation, Erlangen 1893.

talin, Cocain, Cinchonin, an einer charakteristischen, klaren Spezialreaktion fehlt.

Tamba hat überdies nachgewiesen, dass die Ptomaine folgende Reaktionen nachstehender Alkaloide nicht stören:

bei Morphin die Reaktion mit HNO_3 und H_2SO_4 mit Zucker
bei Strychnin die Reaktion mit H_2SO_4 und $K_2Cr_2O_7$
bei Brucin die Reaktion mit HNO_3 und Quecksilberlösung
bei Veratrin die Reaktion mit H_2SO_4 und HCl
bei Codein die Reaktion mit H_2SO_4 und $H_2SO_4 + HNO_3$

gestört wird bei Digitalin die Reaktion mit Schwefelsäure und Bromammon, bei Picrosoxin die sog. Langley'sche Probe.

Beckurts [1]) behauptet, dass durch Aether, Chloroform überhaupt keine reinen Ptomaine extrahiert würden, sondern nur unreine Fäulnissbasen und andere Zersetzungsprodukte der Eiweissstoffe. Die reinen Ptomaine gäben gar keine Farbenreaktion. Es seien vielmehr Indol, Skatol, Peptone, Kali- und Ammoniumsalze und Gallensäure, die in den Aether übergehen [2]). Hilger fasst desswegen sein Urteil über die Ptomaine dahin zusammen, dass sie uns höchstens Anstoss sein sollen, genau zu arbeiten, die betr. Reaktionen blos am gereinigten Material vorzunehmen, und dass es also blos vom Arbeiter abhänge, ob Ptomaine ein falsches Urteil erzeugen können oder nicht.

So dürfte auch dieser Haupteinwand gegen Stass nicht zu sehr ins Gewicht fallen, zumal da alle Nachteile, die man der Stass'schen Methode nachsagt, auch bei den andern vorhanden sind, Stass jedoch bei gleichen Resultaten schnellere und glatte Arbeit ermöglichte. Es kann daher dieselbe als zur Zeit beste empfohlen werden, doch dürften

2) Archiv der Pharmazie 1886, 1062.

3) Weiteres über Ptomaine Dragendorff S. 164.
Graebener, Beiträge zur Kenntnis der Ptomaine, Dissertation Dorpat 1882.
Brieger, Untersuchungen über Ptomaine, Berlin 1886.

sich nach den gemachten Erfahrungen folgende Abänderungen vorteilhaft erweisen: Die filtrierte und gereinigte Extraktionsflüssigkeit ist mit Petroläther zu entfetten und möglichst zu entfärben; anstatt Aether ist mit Chloroform auszuschütteln, anstatt mit Na_2CO_3 ist direkt mit NH_3 zu versetzen und an Stelle des Amylalkohols ist nach vorheriger Alkalisierung mit Kaliumbicarbonat alkoholisches Chloroform (10 %) zu verwenden.

II.

Ueber das Verhalten wässeriger Alkaloidlösungen mit saurem Charakter gegenüber verschiedener Lösungsmitteln.

Ueber die Anwendung der einzelnen Flüssigkeiten beim Ausschütteln von Alkaloiden bestehen noch verschiedene Ansichten, ebenso ist man darüber noch nicht einig, ob man mit Natriumcarbonat oder Kalilauge alkalisieren, oder direkt mit Ammoniak versetzen soll. So wendet Stass-Otto Aether und Amylalkohol an, alkalisiert mit Natriumcarbonat und versetzt bei Morphin mit Ammoniak; Dragendorff Petroläther, Benzol, Chloroform und Amylalkohol und blos mit Ammoniak; Kippenberger Chloroform und Alkohol + Chloroform, und versetzt mit Kalilauge resp. Kaliumbicarbonat.

Kastrop [1]) empfiehlt Essigäther, Seyda Aether, Chloroform und Amylalkohol, Nowak [2]) lobt Chloroform sehr, Beckurts [3]) ist gegen Chloroform, weil durch dasselbe leicht neue, störende Körper (Carbylamine) entstehen könnten. Jansen erhielt wieder weitaus die besten Resultate mit Chloroform, und ist gegen Alkohol, da dieser in grossem Masse die Eigenschaft habe, stark gefärbte Auszüge zu liefern, selbst nach vorheriger Behandlung mit Gypsmasse. Chloroform löse schon aus saurer Lösung Strychnin und Brucin. (Beides, die erwähnte Eigenschaft des Alkohols und

1) Jahresbericht der Pharmazie 1874.
2) Analyt. Chemie XXX.
3) Archiv der Pharmazie 1886, 1062.

die Lösung des Strychnin und Brucin wurde auch durch gegenwärtige Versuche bestätigt).

Kubly [1]) fand, dass Essigäther blos die Hälfte des Morphins auszog, und erklärt dies durch die Löslichkeit des Essigäthers in Wasser, wodurch das in diesem Teil gelöste Morphin der Ausschüttlung entzogen werde, giebt aber zu, dass man durch ihn die reinsten Krystalle erhält, was auch bei nachfolgenden Versuchen eintraf.

Nagelvoort [2]) empfiehlt statt Amylalkohol Isobutylalkohol, der ein ebenso gutes Lösungsmittel für Alkaloide sei, aber die unangenehmen Eigenschaften desselben nicht habe. Leider kam mir diese Notiz erst in die Hände, als die Arbeit schon abgeschlossen war, und konnte Isobutylalkohol also nicht mehr mit in Vergleich gezogen werden.

Auch in dieser Frage zu einem abschliessenden Urteil zu gelangen, war Zweck dieses Teils der Arbeit.

Es sollte durch Versuche erstens die Flüssigkeit ermittelt werden, die als relativ alle Alkaloide am besten lösend zu einem Analysengang verwendet werden konnte, zweitens für jedes Alkaloid die beste Ausschüttlungsflüssigkeit. Jedem Alkaloid wurde die Litteratur über dasselbe beigefügt, ebenso wie es bis jetzt nach den einzelnen Methoden ausgeschüttelt wird.

Verglichen wurden: Aether, Chloroform, Essigäther, Benzol und die Mischungen Aether + Chloroform, und Alkohol + Chloroform.

Petroläther und Amylalkohol wurden weggelassen. Ersterer, weil er doch blos geringe Lösungsflüssigkeit für Alkaloide, mehr für Fette und färbende Substanzen besitzt, letzterer aus den schon im I. Teil bei der Methode Erdmann u. Uslar angegebenen Gründen.

Von den Alkaloiden wurden blos die wichtigsten, in forensen Fällen wohl ausschliesslich vorkommenden angewandt: Digitalin, Colchicin, Picrotoxin, Brucin, Veratrin, Strychnin, Atropin, Codein und Morphin.

1) Analyt. Chemie VI. 317.

2) Nederl. Tijdschr. Ph. 10. 616—18.

Aufgelöst wurden die Alkaloide alle im Verhältniss 0,1 : 50,0 Wasser, mit Zuckerkouleur tingiert, um die Flüssigkeiten im Scheidetrichter scharf trennen zu können, und davon je 5 cc = 0,01 Alkaloide verbraucht.

Angesäuert wurde mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure, alkalisch gemacht mit Natriumcarbonat, ammoniakalisch mit Ammoniak. Kali- und Natronlauge wurden nicht in Vergleich gezogen aus den schon im I. Teil angegebenen Gründen.

Der Essigäther wurde zuerst mit Magnesiumoxyd neutralisiert und dann rectifiziert, um ihn säurefrei zu machen.

Die Auflösung der Alkaloide wurde je 3 mal mit der betreffenden Flüssigkeit ausgeschüttelt, dann durch die nachfolgende nocheinmal, um zu sehen, wie die erste erschöpft.

Bei jedem Alkaloid wurde blos immer die eine charakteristische Spezialreaktion gemacht.

Versuch 13.

1) Digitalin.

Stass-Otto mit Aether. Dragendorff mit Benzol.
Kippenberger mit Chloroform.
Litteratur: Analytische Chemie III, 225, 256.
„ „ XII, 345.
Pharmazeut. Centralhalle 39, 886.
Reaktion: Mit NH_4Br und H_2SO_4 rot, mit Wasser grün.
Befund: Aether + Chloroform, Essigäther deutliche Reaktion, Chloroform, Alkohol + Chloroform sehr deutlich, Benzol schwach.
Bei keiner Flüssigkeit auf 3 mal erschöpft.
Chloroform extrahierte am besten.

2) Colchicin.

Stass-Otto mit Aether, Dragendorff mit Chloroform.
Kippenberger Chloroform.
Litteratur: Analyt. Chemie XVIII, 129, XXI, 153, XXIX, 493, 1898, H. 1, 61.
Reaktion: Mit HNO_3 violett, + KOH orange.

Befund: Alle Flüssigkeiten geben sehr deutliche Reaktion Chloroform, Alkohol + Chloroform erschöpfen ganz.

Colchicin gab von allen Alkaloiden die prachtvollsten Reaktionen.

3) Picrotoxin.

Stass-Otto Aether, Dragendorff Chloroform, Kippenberger Chloroform.

Litteratur: Analytische Chemie 1863, 466, 1885, 556.
„ „ II, 466, XXIV, 556, XXVIII, 420.
„ „ 1898, H. 6. 350.
Pharmaz. Centralhalle 1898, 40, 27.
Archiv der Pharmazie 1880, 317.
Pharmaz. Zeitschrift für Russland 1884.
Bericht der chem. Gesellsch. 1898, 31, 2958.

Reaktion: Reduciert Fehling'sche Lösung.

Befund: Aether, Essigäther, Chloroform schwache Reaktion Aether + Chloroform, Alkohol + Chloroform, Benzol deutlich.

Erschöpft hatte keine Flüssigkeit.

Reduktion bei allen schwach, meist erst beim Erwärmen, auch die andern Reaktionen nicht besonders scharf.

Im Gegensatz zu einer Notiz Dragendorffs S. 343, Benzol löse Picrotoxin nicht, ergab hier Benzol bessere Reaktion sogar wie Aether.

4) Brucin.

Stass-Otto Aether, und alkalisch mit Natriumcarbonat, Dragendorff Benzol aus ammoniakalischer Lösung, Kippenberger Chloroform und alkalisch mit Aetzkali.

Von jetzt an wurden immer 2 mal je 3 Ausschüttlungen gemacht, je aus einer Lösung die mit Natriumcarbonat versetzt, und einer die mit Ammoniak versetzt war.

Litteratur: Analyt. Chemie VIII, 211, XXV, 146, V, 473.
Archiv der Pharmazie 304, 1, 24.
Pharmazeutische Centralhalle 39, 18, 319, XXXVIII, 77.

Reaktion: Mit Salpetersäure blutrot, mit Zinnchlorür violett.
Befund:

a. Na_2CO_3: Aether, Chloroform sehr deutliche Reaktion. Aether + Chloroform, Alkohol + Chloroform, Benzol, Essigäther deutlich.

b. NH_3: Aether Chlorform auch hier sehr deutlich. Die andern wie bei a.
Erschöpft hatte keine Flüssigkeit.
Natriumcarbonat und Ammoniak waren gleich gut.
Reaktionen prachtvoll und scharf

5) Veratrin.

Stass-Otto Aether + Natriumcarbonat, Dragendorff Benzol + Ammoniak Kippenberger Chloroform + Kalilauge.

Litteratur: Analyt. Chemie VIII, 238, 1898 H. 1. 61.
Jahresbericht der Pharmazie 1874, 340, 341; 1892, 581.

Reaktion: Mit Schwefelsäure und mit Salzsäure kirschrot.
Befund:

a. Na_2CO_3: Chloroform, Aether + Chloroform, Alkohol + Chloroform, Essigäther sehr deutlich.
Aether, Benzol deutlich.
Erschöpft hatte blos Essigäther.

b. NH_3: wie bei a.
Aether, Benzol mit Ammoniak besser.
Erschöpft hatte wieder Essigäther.

6) Strychnin.

Stass Aether + Natriumcarbonat, Dragendorff Benzol + Ammoniak, Kippenberger Chloroform + Kalilauge.

Litteratur: Analyt. Chemie 1865, 48; 1866, 4. 74: V, 265; VI, 400; XII 125; VIII 234; XIII 635, XIX 129, XXIII 285, 450, 604, XXIV 485, XXV 146, XXX 263, XXXVI 660.
Jahresbericht der Pharmazie 1894 831, 1892 543. 803—805.

Pharmazeut. Zeitschrift für Russland XXIII, 155.
Strychnin + Morphin Analyt. Chemie I 399, VIII 240, IX 240, XXIII 604.
Strychnin + Brucin Analyt. Chemie V 475, 1892 729.
Strychnin + Curare Analyt. Chemie VI 331, VIII 234.
Strychnin + Atropin Jahresbericht der Pharmazie 1893 769.

Reaktion: Mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure violett.

Befund:

a. Na_2CO_3: Chloroform, Alkohol + Chloroform, Benzol sehr deutlich.
Aether, Aether + Chloroform, Essigäther deutlich.
Erschöpft am besten mit Alkohol + Chloroform am wenigsten mit Aether.

b. NH_3: alles genau wie bei a.

7. Atropin.

Stass Aether + Natriumcarbonat, Dragendorff Benzol + Ammoniak, Kippenberger Chloroform + Kalilauge.

Litteratur: Analyt. Chemie VI 303, XII 345, XXV 463, 1873 345, 1895 H. 5 343.
Pharm. Centralhalle 38, 305. 34, 410.

Reaktion: Mit Salpetersäure eingedampft + alkoholisches KOH violett.

Befund:

a. Na_2CO_3: Chloroform, Aether + Chloroform, Alkohol + Chloroform, Benzol sehr deutlich.
Aether, Essigäther deutlich,
erstere alle gut erschöpft.

b. NH_3: wie bei a.

Hier hatten Chloroform, Aether + Chloroform erschöpft.

8. Codein.

Stass Aether + Natriumcarbonat, Dragendorff Benzol + Ammoniak, Kippenberger Chloroform + Kalilauge.

Litteratur: Analyt. Chemie XXIX, 118.

a. Na_2CO_3: Alkohol + Chloroform, Benzol, Essigäther sehr deutlich.
Aether, Aether + Chloroform, Chloroform deutlich.
Alkohol + Chloroform hatte erschöpft.

b. NH_3: wie bei a alles.

Reaktion: Mit Schwefelsäure erwärmt blau.

9. Morphin.

Stass Amylalkohol + Salmiak + Ammoniak, Dragendorff Amylalkohol + Ammoniak, Kippenberg Alkohol + Chloroform + Kaliumbicarbonat.

Litteratur: Analyt. Chemie I 134. VI 314, VIII 103, XIII 350, XXI 185, 634, XXIV 642; 1869, 240; 1874, 351; 1883, 635; 1884, 604; 1898 I, 62. Pharm. Centralhalle XXVI 284, XXXVII 844. Archiv der Pharmazie 1880, 387; Jahresbericht der Pharmazie 1896, 855.
Bericht der chem. Gesellschaft 1896 I, 65.

Morphin + Strychnin Analyt, Chemie I 399, VIII 240, IX 240, XXIII 604.

Morphin + Narcotin Analyt. Chemie VIII 240.

Reaktion: Mit Salpetersäure blutrot.

Befund:

a. Na_2CO_3: Aether, Chloroform, Aether + Chloroform, Alkohol + Chloroform nichts.
Benzol, Essigäther schwach.

b. NH_3; Aether, Aether + Chloroform, Chloroform Benzol nichts.
Alkohol + Chloroform deutlich.
Essigäther, Krystalle in wägbarer Menge.

c. $KHCO_3$: Alkohol + Chloroform sehr gut.

Nach diesen Versuchen war:

1) Aether sehr gut bei Colchicin, Brucin.
Chloroform sehr gut bei Digitalin, Colchicin, Brucin, Veratrin, Strychnin, Atropin.
Aether + Chloroform sehr gut bei Colchicin Picrotoxin, Veratrin, Atropin.
Alkohol + Chloroform sehr gut bei Digitalin, Colchicin, Veratrin, Atropin, Codein, Morphium (+ $KHCO_3$).
Benzol sehr gut bei Colchicin, Strychnin, Atropin, Codein, Picrotoxin.
Essigäther sehr gut bei Morphin, Veratrin, Codein Colchicin.

---

2) Natriumcarbonat und Ammoniak gleich gut bei Brucin, Strychnin, Atropin, Codein.
Ammoniak besser bei Veratrin.
Ammoniak allein gut bei Morphin.

---

3) Beste Flüssigkeit zum Analysengang ist Chloroform, da alle Alkaloide durchschnittlich am besten lösend.

---

4) Beste Ausschüttlungsflüssigkeiten für die einzelnen Alkaloide:
für Colchicin alle sehr gut aus saurer Lösung
für Digitalin, Chloroform, Alkohol + Chloroform aus saurer Lösung.
für Picrotoxin Aether + Chloroform, Alkohol + Chloroform, Benzol aus saurer Lösung.
für Brucin Aether, Chloroform aus Na_2CO_3 und NH_3 Lösung.
für Veratin Chloroform, Aether + Chloroform, Alkohol + Chloroform Essigäther aus Natriumcarbonatlösung, wenn Aether und Benzol so besser aus ammoniakalischer Lösung.

für Strychnin Chloroform, Alkohol + Chloroform, Benzol aus Na_2CO_3 und NH_3 Lösung.

für Atropin Chloroform, Aether + Chloroform, Alkohol + Chloroform, Benzol aus Na_2CO_3 und NH_3 Lösung.

für Codein Alkohol + Chloroform, Benzol, Essigäther aus Na_2CO_3 und NH_3 Lösung.

für Morphin Essigäther aus ammoniakalischer, Alkohol + Chloroform aus mit $KHCO_3$ versetzter Lösung.

Emulsionen am meisten mit Benzol, am wenigsten mit Aether und Essigäther.

III.

Ueber die Widerstandsfähigkeit von Alkaloiden, Glycosiden und Bitterstoffen bei Fäulnissprocessen.

Dem dritten Teil der Arbeit war die Aufgabe gestellt, über die Dauer der Widerstandsfähigkeit der Alkaloide in faulenden Leichenteilen Untersuchungen anzustellen, um zu sehen, innerhalb welcher Zeit man vorkommenden Falls noch hoffen könne, sie nachzuweisen. Auch über diese Frage ist schon viel untersucht und geschrieben worden, aber nie zusammenhängend und abschliessend. Es sei hier das bis jetzt darüber Bekannte zuerst angeführt.

Das am meisten widerstandsfähigste Alkaloid ist auf jedenfall Strychnin. Ipsen[1]) hat es noch nach $1^1/_2$ Jahren, Macadam nach 3 Jahren, Rieckher[2]) sogar noch nach 11 Jahren nachgewiesen, während es Ranke[3]) schon nach 330 Tagen nicht mehr fand. Dieser grosse Widerspruch findet seine Erklärung vielleicht in dem, was Ipsen[4]) schreibt. Ipsen fand, dass Strychin thatsächlich, trotz fortgeschrittener Fäulniss der Leichenteile, nicht zerstört wurde, dass es aber mit den diffundierenden Körpersäften aus der Leiche verschwindet, möglicherweise dann noch in den Kleidern oder Sargteilen zu finden ist; dass seine Nachweisbar-

1) Pharmazeut. Zeitschrift f. Russland 5 3, 155.
2) Analyt. Chemie 1868, 400.
3) Analyt. Chemie 1879, 635.
4) Vierteljahrsschrift f. gerichtl. Medizin Bd. 7, 1894.

keit also von der Beschaffenheit des Sarges oder der Undurchlässigkeit des Bodens abhängt.

Dragendorff schreibt Strychnin eine fast unbegrenzte Widerstandsfähigkeit gegen Fäulniss zu.

Im Organismus kann Strychnin sich zu Strychainsäure oxydieren[1]).

Da ein Versuch mit Strychnin wegen der mir zur Verfügung stehenden kürzeren Zeit nichts Neues mehr ergeben hätte, so wurde es blos in Mischung mit Brucin angewandt, da einige Litteraturquellen angeben, dass diese sich gegenseitig im Nachweis störten.

Morphin, das im Organismus auch in Oxydimorphin übergehen kann[2]), wiess Marmé[3]) noch nach 8 Wochen, Rodgers[4]) nach 12 Tagen nach, während es Palm[5]), der damit ein Kaninchen vergiftete, nach seiner Methode kaum mehr nach $3^1/_2$ Stunden nachweisen konnte, und annimmt, dass es sich im lebenden Organismus rasch zersetze.

Brucin wurde noch nach 100 Tagen im Blut nachgewiesen[6]).

Atropin, im künstlichen Speisebrei, der im warmen Zimmer stand und schon stark in Fäulniss übergegangen war noch nach $2^1/_2$ Monat[7]), Kratzer[8]) noch nach einigen Monaten, Paltauf[9]) noch nach 5 Monaten im Kot. Er glaubt, dass es im lebenden Organismus schnell zersetzt wird, langsamer in faulenden Leichenteilen.

Colchicin wies Dannenberg[10]) noch nach drei Monaten

---

1) Analyt. Chemie XVIII 635, XXIII 485.
2) Analyt. Chemie XXIV, 642.
3) Analyt. Chemie 1883, 635.
4) Analyt. Chemie I, 519.
5) Analyt. Chemie I, 400.
6) Dragendorff S. 186.
7) Dragendorff S. 214.
8) Analyt. Chemie 1886. 463.
9) Analyt. Chemie 1898. V. 343.
10) Jahresbericht der Pharmazie 1877, 561.

nach. Struve[1]) fand, dass Colchicin in Lösungen, die in der Sonne standen, schon nach 5 Wochen nicht mehr nachweisbar war.

Digitalin wurde noch nach 4 Monaten aus einem Schweinemagen nachgewiesen, dessen Inhalt 2 gr Digitalisblätter zugesetzt waren[2]).

Picrotoxin war nach 25 Tagen im Harn nicht mehr, im Blut und Speisebrei nur in geringer Menge nachweisbar, also ziemlich schnell zersetzt[3]). Nach 8tägigem Stehen konnte es Chlopinsky[4]) aus der Leiche einer Katze wieder gewinnen.

Cantharidin hat Dragendorff noch nach 84 Tagen aus einer Katzenleiche, die im warmen Zimmer aufbewahrt war, nachgewiesen, und er zweifelt nicht daran, dass es aus Leichenteilen noch nach 6 Monaten und länger ermittelt werden kann.

Versuch 14.

Zur Durchführung dieses Teils der Arbeit wurden am 11. Juli 1898 vergiftet je 500 gr Fleisch und Blut, im Mörser gut gemischt, mit je 0,5 gr Alkaloid, und zwar mit

1) Morphin + Strychnin je 0,5 gr
2) Strychnin + Brucin je 0,5 gr
3) Dodein
4) Atropin
5) Veratrin
6) Colchicin
7) Digitalin
8) Picrotoxin
9) Opium 2 gr

je in Gläsern 14 Tage an der Luft stehen gelassen, hierauf

---

1) Jahresbericht der Pharmazie 1873. 600.

2) Dragendorff S. 331.

3) Dragendorff S. 342.

4) Dissertation Dorpat 1883 und Pharmaz. Zeitschrift f. Russland 1884.

am 25. Juli etiquettiert, in eine Kiste verpackt, zugenagelt und etwa 20 cm tief in die Erde vergraben.

Am 12. Dez. 1898, also nach $4^1/_2$ Monat, wurde die Kiste wieder ausgegraben. Jedes Glas war etwa bis zur Hälfte zersetzt, untere Hälfte etwas weniger. Es wurde der Inhalt aus jedem Glas im Mörser gut gemischt, und davon je 100 gr = 0,1 des Alkaloids zur Extraktion genommen. Zuerst war die Absicht vorhanden, bei jedem Alkaloid die in Versuch 13 gefundene beste Ausschüttlungsflüssigkeit anzuwenden- Leider waren aber die Etiquetten verfault, und so war ich gezwungen, wie in der Praxis, jedes Glas ohne allen Anhalt zu untersuchen. Dafür gab dieser Zufall Gelegenheit, die verschiedenen Methoden nochmal durchzuarbeiten.

Behufs Vergleichung des Farbentones wurden jedesmal mit reinem Alkaloid Kontroll-Reaktionen gemacht.

1. Glas wurde nach Stass-Otto untersucht (156 Tage.)

Der verdunstete saure Ausschüttlungsrückstand gab, als mit Salpetersäure auf Colchicin reagiert wurde, blutrote Farbe, die mit Zinnchlorür violett wurde. Reaktionen auf Digitalin und Picrotoxin ergaben negative Resultate.

Aus alkalischer Flüssigkeit ergab sich mit Salpetersäure wieder die Brucinreaktion, auf Zugabe von Schwefelsäure entstanden violette Streifen-Strychnin.

Es war also 1) Brucin schon in die saure Ausschüttlung übergegangen,

2) Strychnin + Brucin nach 156 Tagen nachgewiesen,

3) gezeigt, dass Strychnin + Brucin ganz gut und leicht nebeneinander nachgewiesen werden können.

2. Glas nach 157 Tagen nach Kippenberger.

Aus saurer Lösung nichts.

Aus alkalischer Lösung mit Kaliumbicarbonat + Schwefelsäure violett, aus mit Kaliumbicarbonat versetzter Lösung mit alkoholischem Chloroform und Salpetersäure = schwach blutrot.

Es war also Strychnin + Morphin.

Da die sonst so scharfe Morphinreaktion nur schwach war, so scheinen wirklich Strychnin und Morphin sich gegenseitig die Reaktion zu stören.

3. Glas nach 159 Tagen nach Dragendorff.

Der Verdunstungsrückstand aus ammoniakalischer Lösung mit Benzol ergab mit Schwefelsäure erwärmt prachtvoll blaue Farbe = Codein.

4. Glas nach 161 Tagen nach Hilger-Küster.

Die aus saurer Lösung eingetrocknete Gypsmasse mit Chloroform extrahiert, gab mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure rotbraune Ränder, mit Fehlingscher Lösung erwärmt grüne Farbe, aber keine Reduktion. Da aus alkalischer und ammoniakalischer Flüssigkeit keine Reaktion mehr erhalten wurde, und später der Inhalt der noch folgenden Gläser sicher ermittelt wurde, so war Picrotoxin anzunehmen. Reaktion aber sehr zweifelhaft.

5. Glas 163 Tage nach von Senkowski.

Ausschüttlungrückstand aus saurer Lösung gelb, wird mit Salpetersäure violett, mit Wasser gelb, dann mit Kalilauge orange = Colchicin. (Prachtvolle Reaktion).

6. Glas 165 Tage nach Stass-Otto (mit Petroläther entfettet und mit Chloroform ausgeschüttelt).

Aus saurer Lösung: nichts.

Aus alkalischer Lösung: mit Schwefelsäure erwärmt schwach blau = Codein.

Aus ammoniakalischer Lösung mit Amylalkohol: mit Salpetersäure schwach blutrot = Morphin.

Es war das Glas mit durch Opium vergifteten Inhalt. Weitere Opiumalkaloide konnten nicht nachgewiesen werden, obwohl die Masse nochmal nach Dragendorff untersucht wurde, und Codein, Thebain, Papaverin, Narcein früher schon noch nach 2 Monaten nachgewiesen worden waren [1]).

7. Glas 167 Tage nach Dragendorff.

Es gelang weder, aus saurer noch ammoniakalischer

1) Dragendorff S. 228.

Lösung ein Alkaloid nachzuweisen. Da in den nächsten Gläsern Veratrin und Digitalin nachgewiesen wurden, so konnte blos Atropin in dem Glas sein.

8. Glas 169 Tage, nach Kippenberger.

Aus saurer Lösung mit Bromammon und Schwefelsäure rot, mit Wasser grün, mit Phosphormolybdänsäure erwärmt grün, mit Ammoniak blau. Diese Reaktionen waren schwach auch schon bei andern Gläsern erhalten worden, hatten aber dadurch, dass andere Alkaloide gefunden wurden, keine Täuschung hervorrufen können. Hier sonst nichts gefunden = Digitalin.

9. Glas 171 Tage, nach Hilger-Küster (mit Chloroform).

Aus alkalischer Lösung mit Schwefelsäure schon in der Kälte prachtvoll kirschrot, ebenso mit Salzsäure = Veratrin.

Es waren also nachgewiesen:

Sehr scharf:	Strychnin	nach	156	Tagen
	Brucin	„	156	„
	Codein	„	161	„
	Colchicin	„	163	„
	Veratrin	„	171	„
Schwach:	Picrotoxin	„	161	„
	Digitalin	„	169	„
	Opiumalkaloide	„	165	„
	Morphin	„	165	„
Nicht:	Atropin	„	167	„

Die mit der im Mörser nochmal gut gemischten faulenden Masse wieder gefüllten Gläser wurden wieder in die Kiste verpackt und nochmal vergraben.

Am 15. Februar 1899, also nach 8 Monaten, wurde die Kiste wieder ausgegraben. Der Inhalt, vollständig verfault, zum Teil schon flüssig, wurde wieder im Mörser gut gemischt und dann je 200 gr = 0,2 des Alkaloids nach den verschiedenen Methoden untersucht. Da die Gläser gezeichnet waren, so brauchte nicht wieder die ganze Methode durchgearbeitet werden, sondern es konnte nach Extrahierung der Masse nach der betr. Methode direkt mit den im Versuch 13 ge-

fundenen jeweilig besten Flüssigkeiten das Alkaloid ausgeschüttelt werden.

1. Glas 250 Tage, nach Stass-Otto.

Strychnin und Brucin waren noch sehr deutlich nebeneinander nachzuweisen.

2. Glas 252 Tage, nach Kippenberger.

Hier konnte blos mehr Strychnin nachgewiesen werden, Morphin nicht. Da letzteres aber noch in Glas 6 nachgewiesen wurde, so kann das Nichteintreten der Reaktion blos darauf beruhen, dass dieselbe durch Strychnin verhindert wurde.

3. Glas 254 Tage, nach Dragendorff.

Mit Schwefelsäure wieder prachtvoll blau = Codein.

4. Glas 256 Tage, nach Hilger-Küster.

Picrotoxin konnte durch keine Reaktion mehr nachgewiesen werden.

5. Glas 258 Tage, nach von Seukowski.

Ergab mit Salpetersäure prachtvolle Colchicinreaktion.

6. Glas 260 Tage, nach Hilger-Küster.

Es konnte blos mehr Morphin nachgewiesen werden.

7. Glas 262 Tage, nach Dragendorff.

Auch diesmal konnte Atropin durch keine Reaktion mehr nachgewiesen werden.

8. Glas 264 Tage, nach Kippenberger.

Mit Phosphormolybdänsäure wohl grün, + Ammoniak aber nicht mehr blau, ebenso mit Bromammon und Schwefelsäure nicht rot.

9. Glas 266 Tage, nach Hilger-Küster.

Mit Schwefelsäure und Salzsäure schon kalt deutlichst Veratrin.

Es waren also nachgewiesen:

Digitalin	nach 169	Tagen	nach	Kippenberger (120)
Picrotoxin	„ 161	„	„	Hilger-Küster (25)
Colchicin	„ 258	„	„	v. Senkowski (90)
Brucin	„ 250	„	„	Stass-Otto (100)
Veratrin	„ 266	„	„	Hilger-Küster —
Strychnin	„ 250	„	„	Stass-Otto (11 Jahre)

Codein nach 254 Tagen nach Dragendorff (60)
Morphin „ 260 „ „ Stass-Otto (66).

(Die eingeklammerten Zahlen geben die bisher bekannte Nachweisbarkeitsdauer an).

Dass Morphin hier so lange nachweisbar, während früher nur so kurz, kann vielleicht sich dadurch erklären, dass bei diesem Versuch Morphin blos in Leichenteile gemischt war, während es bei früheren Versuchen zuerst in den lebenden Organismus eingeführt wurde. Es scheint, dass dies auch bei den andern Alkaloiden von Einfluss auf ihre Nachweisbarkeitsdauer ist. Es werden sich bei derartigen Versuchen überdies durch verschiedenen Grad des Luftabschlusses bei der Verwesung, Verschiedenheit und Masse der Leichenteile, ob schon Erdfeuchtigkeit oder Humus in Berührung mit denselben kam[1]), abweichende Resultate ergeben. Immerhin zeigen die Zahlen bei Morphin und den andern Alkaloiden eine bemerkenswerte Widerstandsfähigkeit gegen die zersetzenden Einflüsse beim Fäulnisprozess. Weiterhin ist zu hoffen, dass durch solche Nachweise doch allmählich der Grundsatz, den noch viele Medizinalbeamte und auch Dragendorff[2]) haben, dass bei weit fortgeschrittener Fäulnis sich nur noch eine Untersuchung auf anorganische und einige sehr widerstandsfähige organische Gifte, wie Strychnin und Cantharidin lohne, aufgegeben wird.

---

1) Falk, Otto, Entgiftung des Bodens.
Vierteljahrschrift f. gerichtl. Medizin Bd. II H. 1, Bd. III H. 2.
2) Dragendorff S. 4.

IV.

Ueber den Nachweis von Cocain.

In gerichtlich-chemischer Hinsicht wurden über Cocain sehr wenige Litteraturangaben gefunden, über sein Zersetzungsprodukt Ecgonin gar nichts.

Glasenap [1]) giebt wohl an, dass er bei seinen Versuchen über Cocain dasselbe als Ecgonin nachgewiesen habe, aber nicht wie.

Das über Cocain in allgemein chemischer Beziehung Bekannte sei hier kurz angeführt.

Cocain, das Alkaloid der Cocablätter, in denen es neben α-Isatropylcocain und Cinnamylcocain vorkommt, ist Methylbenzoylecgonin ($C_9H_{13}(CH_3)\cdot C_6H_5CO\cdot NO_3$, wird seit 1880 etwa als Anaestheticum und in neuerer Zeit auch als Entwöhnungsmittel für Morphinisten angewendet, und kann in beiden Fällen Anlass zu Vergiftungen geben.

Früher nahm man im Cocain einen Piperidin-, dann nach Willstätter einen Pyrrholinring, jetzt die Atomgruppe des Tetrahydrochinolins an.

Künstlich lässt sich Cocain erhalten:

1) Aus Ecgonin, durch Erhitzen desselben mit Benzoesäureanhydrid und Jodmethyl auf 100°.

2) Durch Ueberführen von Ecgonin in Benzoylecgonin, und Erhitzen desselben mit Natriummethylat.

3) Durch Ueberführen des Ecgonin in das Hydrochlorat seines Methyläthers.

4) Durch Einleiten von Salzsäure in eine Lösung von

---

1) Jahresbericht der Pharmazie 1894. 831.

Ecgonin in Methylalkohol, und Erhitzen dieses Aethers mit einer gleichen Gewichtsmenge Benzoylchlorid im Wasserbad.

Mit conc. Salzsäure auf 100° erhitzt wird Cocain gespalten in Benzoesäure, Methylalkohol und Ecgonin unter Wasseraufnahme.

$$C_{17}H_{21}NO_3 + 2H_2O = C_6H_{13}NO_3 + C_7H_6O_2 + CH_4O.$$

Ein Teil des hiebei gebildeten Methylalkohols wird in Chlormethyl und Benzoesäuremethylester übergeführt; verdünnte Schwefelsäure und Barytwasser spalten analog.

Mittelst dieser Zersetzung kann auch aus den Nebenalkaloiden der Cocablätter Cocain gewonnen werden, indem auch diese mit Salzsäure erhitzt Ecgonin liefern, aus dem dann nach obigem Verfahren Cocain hergestellt wird.

Cocain bildet farblose, alkalisch reagierende, monokline, bei 98° schmelzende Prismen, schmeckt bitter und wirkt lokal anästhesierend. Ein Polysulfid des Cocains hat Doebner[1]) in orangeroten Krystallen hergestellt, ebenso bildet dasselbe Alaune[2]).

Ecgonin ist eine Carbonsäure des Tropins, und so mit Atropin verwandt, was sich auch in seiner gleich Atropin pupillenerweiternder Wirkung zeigt. Es hat den Charakter einer einsäuerigen Base, da es mit Säuren krystallinische Salze, aber auch den einer schwachen Säure, da es mit den Basen salzartige Verbindungen giebt. Beim Kochen mit Phosphoroxychlorid geht es in Anhydroecgonin über, löslich in Wasser, schwer in Alkohol, nicht in Aether. Beim Behandeln mit verdünnter Chamäleonlösung geht dieses wieder in Ecgonin über, bei längerer Einwirkung von Kaliumpermanganat entsteht Cocayloxyessigsäure. Durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 270—280° wird es unter Bildung von Pyridinbasen und anderen Körpern zersetzt.

Ecgonin krystallisiert aus Alkohol in farblosen, glasglänzenden, monoklinen Prismen, reagiert neutral, schmilzt bei 198° und schmeckt süsslich bitter. Leicht löslich in Wasser,

---

1) Pharmazeutische Centralhalle 36, 142.

2) Jahresbericht der Pharmazie 1895, 432.

weniger in absolutem Alkohol, nicht in Aether, bewirkt keine lokale Anästhesie [1]).

Ueber Cocain in gerichtlich-chemischer Beziehung sagt Dragendorff [2]), dass dasselbe nach grossen Gaben in allen, nach kleineren namentlich in Leber und Harn nachgewiesen werden könne. Die Abscheidung durch den Harn gehe sehr schnell von statten, aber es scheine, dass das Cocain ganz oder teilweise durch den Körper zersetzt werde, und das Abgeschiedene nur ein Zersetzungsprodukt darstelle. Die Farbenreaktionen liessen noch viel zu wünschen übrig, und es bleibe einstweilen blos der physiologische Versuch. Vor Verwechslungen mit Atropin, dem ähnlich es pupillenerweiternd wirkt, schütze das Nichteintreten der Vitali'schen Reaktion mit Salpetersäure und alkoholischen Kali.

Zur Frage der Zersetzlichkeit des Cocains und seinen Nachweis hat Glasenap [3]) einen Beitrag geliefert. Verfasser hat dasselbe noch nach 33 Tagen nachgewiesen, wenn auch nicht als Cocain, so doch in Form seines Zersetzungsproduktes. Bei schnell eintretendem Tod wird das Cocain als solches (nach 1—2 Std.), bei langsamen (mehr als 4 Std.) als Ecgonin gefunden. Die Zersetzung in Ecgonin geht im lebenden Organismus schneller vor sich als im abgestorbenen. Eingenommen wird Cocain im Harn als Ecgonin ausgeschieden.

Sonnié-Morett behauptet [4]): Geringe Mengen Cocain werden im Organismus schnell zersetzt, sind also chemisch nicht nachweisbar. Der Nachweis gelingt blos, wenn grössere Mengen genommen sind und die Untersuchung bald erfolgt. Von den bis jetzt zur Charakterisierung empfohlenen Methoden genüge keine zum toxikologischen Nachweis. Er schlägt vor, Cocain nachzuweisen als Golddoppelsalz, welches durch seine Schwerlöslichkeit und Krystallform hinreichend

1) Weiteres über Cocain und Ecgonin Schmidt, organ. Chemie 1194—1196.

2) Dragendorff S. 208.

3) Dissertation St. Petersburg 1894.

4) Journal de pharmacie et de chimie 28, 190—93.

charakterisiert sei, um mikroskopische Bruchteile eines Milligramms noch erkennen zu lassen.

Mussi [1]) gelang der Nachweis des Cocains schon nach 3 Tagen nicht mehr [2]).

Es waren nun zuerst mit Cocain und Ecgonin dieselben Versuche wie bei den andern Alkaloiden zu machen.

Versuch 15.

(Analog Versuch 9): Cocain und Ecgonin ergaben mit Tannin überhaupt keine Fällung, gehen also in die Ausschüttlungsflüssigkeiten aller Methoden leicht über, da auch in saurem Glycerin löslich.

Versuch 16—17.

(Analog Versuch 11 und 12): Cocain löst sich in weinsaurem Alkohol schon kalt auf, Ecgonin erst beim Erwärmen, nach Dragendorff in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser beide schon kalt.

Versuch 18.

(Analog 13): Cocain geht aus saurer Lösung nicht, aus alkalischer in Chloroform, Aether + Chloroform, Benzol sehr gut in Aether, Essigäther, Alkohol + Chloroform gut über. Versetzen mit Natriumcarbonat oder Ammoniak ist dabei gleich gut. Erst wenn das Schälchen erkaltet ist, sind die Krystalle erkennbar, die allmählich den ganzen Boden überziehen. Reaktion: Reduktion von Calomel, Grünfärbung einer Lösung vom Kaliumbichromat in Schwefelsäure.

Versuch 19.

(Analog 14). Ueber die Widerstandsfähigkeit der Alkaloide bei Fäulnisprozessen wurden auch hier 500 gr Fleisch und Blut, gut gemischt, mit 0,5 Cocainchlorhydrat vergiftet,

1) Jahresbericht der Pharmazie 1888, 553.

2) Weitere Litteratur über Cocain:
Analyt. Chemie 28, 384; 36, 264; 31, 729; 1898. I, 63.
Jahresbericht der Pharmazie 1894, 831; 1892, 491, 492, 512; 1893, 820.
Chemisches Centralblatt 1891, 668; 1893. I, 162.
Pharmazeut. Centralhalle 39, 844.

14 Tage offen stehen gelassen, dann 100 gr (= 0,1 Cocain) davon zur Untersuchung genommen. Nach öfteren Verdunsten und Wiederaufnehmen behufs Reinigung wurde der Rückstand durch Verdunsten im Vacuum in Krystallen gewonnen, die bitter schmeckten, auf der Zunge Anästhesie erzeugten, alkalisch reagierten, Calomel reduzierten und eine Lösung von Kaliumbichromat in Schwefelsäure bleibend grün färbten.

Es war also unzweifelhaft Cocain nach 14 Tagen unzersetzt nachgewiesen.

Nach 173 Tagen und nach 268, nach welcher Zeit wieder untersucht wurde, konnte weder Cocain noch Ecgonin nachgewiesen werden. Calomel wurde nicht mehr reduziert, Kaliumdichromat nicht grün, auch nach öftern Reinigen und Abdunsten im Vacuum konnte kein Rückstand mehr erhalten worden.

Bei den Versuchen 18 und 19 wurde der Mangel einer charakteristischen Reaktion sehr empfunden, und so lag es nahe, zu versuchen, eine solche zu finden.

Zuerst wurden aber die bis jetzt angegebenen Reaktionen nochmal auf ihre Verwendbarkeit nachgeprüft.

1) Kaliumpermanganatlösung 1 : 100 soll mit Cocainlösung einen violettroten Niederschlag geben.

Die Reaktion trat bei einer Konzentration der Cocainlösung von 1 : 10 erst mit 0,05 gr. ein. Die Reaktion wäre charakteristisch, da nach Beckurts[1]) blos Aconitin mit Kaliumpermanganat noch einen Niederschlag giebt, der aber braun ist, aber die Färbung ist schwer zu unterscheiden, da die Kaliumpermanganatlösung selbst so gefärbt ist, um man ausserdem 0,05 gr eines Alkaloids bei Verdunstungsrückständen selten ins Reagenzrohr bringt. Am besten ist die Reaktion noch auf dem Schälchen zu machen, indem man nicht zu wenig des Verdunstungsrückstandes in 2 Tropfen verdünnter Salzsäure löst, und dann tropfenweise Kalium-

1) Jahresbericht der Pharmazie 1896. 480.

permanganat hinzufügt. Bedingung: Vollständig reines Alkaloid, da sonst Kaliumpermanganat entfärbt wird.

2) Mit conc. Schwefelsäure erwärmt sollen Dämpfe von Benzoesäure, auf vorsichtigen Zusatz von 2 cc Wasser Geruch nach Benzoesäureäther, beim Erkalten reichlicher Absatz von Krystallen entstehen.

Geruchsreaktionen sind immer sehr fraglich. Mir schien der Geruch mehr benzaldehydartig. Erwärmt man etwas zu stark, so stört die entwickelte schweflige Säure. Ausserdem müssen mindestens 0,1 gr Cocain zur Reaktion da sein, was wohl selten zutreffen dürfte. Krystallabscheidung wurde nie bemerkt.

3) Mit 5%iger Chromsäurelösung soll bei jedem Tropfen ein Niederschlag entstehen, der sich wieder auflöst. Auf Zusatz von 1 cc Salzsäure entsteht ein orangegelber Niederschlag. Erwärmt man vor Zugabe von Salzsäure, so wird die Lösung grün, und es entstehen Dämpfe von Benzoesäure.

Bei 0,05 Cocain in 5 gr Wasser entstand noch Niederschlag aber keine grüne Färbung mehr, bei 0,005 gr auch kein Niederschlag mehr. Im Schälchen mit 0,005 gr noch Fällung, aber wenig charakteristisch.

4) Versetzt man eine Cocainlösung 1 : 100 mit einem Tropfen Eisenchlorid, so wird die Lösung gelb, beim Erwärmen rot (Eisenbenzoat).

0,1 gr Cocain in 1 gr Wasser gab bei jedem Tropfen Eisenchlorid Niederschlag, der sich wieder auflöste, und erst beim 20. Tropfen blieb. Auf Schälchen sofort Niederschlag. Eisenchlorid wird aber beim Erwärmen für sich allein schon rot durch Bildung von Oxychlorid.

5) Cocain mit Salpetersäure eingedampft, soll der Rückstand mit alkoholischem Kali nicht rot werden, aber nach de Silva Pfefferminzgeruch entstehen.

Der Geruch ist erst bemerkbar von 0,005 gr an. Béhal hält ihn für Benzoesäure-Aethyläther.

Kuborne jr.[1]) behauptet, dass das mit Salpetersäure

1) Analyt. Chemie 31, 729.

abgedampfte Cocain mit alkoholischem Kali kalt farblos bleibe, erwärmt aber violett werde. Dieser Versuch wurde aber von mir öfter gemacht, immer mit reinem Alkaloid, aber nicht ein einzigesmal wurde eine Färbung bemerkt.

6) Cocain in conc. Schwefelsäure gelöst, mit Kaliumjodat versetzt, soll erwärmt grün, später blau, violett und zuletzt rotbraun werden.

Färbung schon bei 0,01 gr auf Schälchen, aber Farbenwechsel so schnell, dass man eigentlich blos rotbraun zu sehen bekommt. Auch Flückiger fand blos rot. Lenz[1]) fand, dass Pilocarpin auch grün wurde, wenn auch weniger beständig als Cocain.

7) Cocain in wenig Chlorwasser gelöst, Palladiumchlorür beigefügt, soll einen in Alkohol und Aether unlöslichen, in Natriumthiosulfat löslichen Niederschlag geben.

Niederschlag entsteht schon bei 0,01 Cocain in 1 gr Wasser und auf dem Schälchen, aber wenig charakteristisch.

8) Cocain, mit Spiritus oder Wasser angefeuchtet, wird mit Calomel schwarz.

Spiritus gab sofort Schwärzung, Wasser schon bei 0,001 im Schälchen, sie trat sogar schon beim blossen Anhauchen ein. Je länger die Einwirkung dauerte, desto intensiver wird die Schwärzung.

Pilocarpin soll nach Schell[2]) ebenfalls Schwärzung mit Calomel geben, ja sogar noch stärker. Bei vielfachen Versuchen konnte aber dies nie bestätigt gefunden werden. Es scheint überhaupt, als ob einzelne Cocainfabrikate verschieden chemisch reagierten, da doch sonst die gerade bei Cocain so oft vorkommenden verschiedenen Beobachtungen nicht gemacht werden könnten. Ein Beleg für diese Annahme sind ja auch die verschiedenen Resultate bei der sog. Maclagan'schen Probe des Cocains mit Ammoniak.

9) Cocain mit Kali geschmolzen soll grüngelb bis bläulichrosa werden[3]).

1) Analyt. Chemie 30. 266.
2) Analyt. Chemie 30, 264.
3) Analyt. Chemie 25, 30.

Auch diese Färbung bekam ich nie zu sehen.

Von all diesen Reaktionen halte ich für die gerichtlich-chemische Praxis, bei der fast immer blos mit sehr geringen Mengen und auf dem Schälchen gearbeitet werden muss, blos die mit Calomel für brauchbar. Die andern traten teils nur in wässriger, ziemlich concentrierter Lösung, teils gar nicht ein.

Da es demnach sehr notwendig und zu begrüssen wäre, wenn noch mehr und bessere Reaktionen für Cocain oder Ecgonin gefunden würden, so wurden dahingehende weitere Versuche gemacht. Wurde eine Reaktion für Ecgonin gefunden und damit die Möglichkeit gegeben, dasselbe in Leichenteilen festzustellen, so war ja damit auch die Anwesenheit von Cocain bewiesen.

Versuch 20.

Der erste Gedanke war natürlich, ob man nicht die Zersetzungsprodukte des Cocains, Ecgonin, Benzoesäure und Methylalkohol yum Nachweis benützten könne. Die Reaktion auf Benzoesäure benützt schon das deutsche Arzneibuch als Identitätsreaktion, sie ist aber für gerichtliche Zwecke sehr unsicher. Der Methylalkohol wird bei der Zersetzung durch die überschüssige Säure gebunden, so dass ein Versuch, mittelst Methylviolett und Alkalipolysulfat den Alkohol nachzuweisen, von vorne herein vergeblich schien, und durch das negative Ergebnis bestätigt wurde.

Versuch 21.

Zwischen Cocain, Atropin, Hydrastin, Papaverin und Narcotin bestehen Konstitutionsanalogien. Doch auch hier erwies sich die Hoffnung, durch die bei diesen angewandte Reagentien wie Selensäure, Bismuthsubnitrat, Salpetersäure und alkoholisches Kali ein Reaktion auch für Cocain zu gewinnen, als trügerisch.

Es musste das Finden eines Resultates also dem Zufall überlassen werden, und wurden nun zuerst alle bei den übrigen Alkaloiden angewandte Reagentien auch bei Cocain und Ecgonin versucht, zuletzt noch verschiedene andere, die von Merk in Darmstadt bezogen waren.

Versuch 22—82.

1) Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure gaben weder kalt noch erwärmt, einzeln oder gemischt irgend eine Farbenänderung. Abgedunstet blieben farblose Rückstände.

2) Mit Salpetersäure abgedunstet und alkoholisches Kali dazu gaben weder Cocain noch Ecgonin ob nun kalt oder erwärmt irgend eine Färbung. Cocain gab erkaltet Pfefferminzgeruch, Ecgonin nicht.

3) Mit Bromammon und Schwefelsäure wurden beide blos gelb, mit Wasser farblos. Beim Abdunsten blieb Cocain rotgelb, Ecgonin farblos zurück; gab man zu letzterem Rückstand Schwefelsäure, so entstand rote Färbung.

6) Cocain und Ecgonin mit einigen Tropfen conc. Schwefelsäure farblos, auf Zusatz eines Krystalls Kaliumbichromat dieser rotbraun umrändert, dann ganz rotbraun, erwärmt schön dunkelgrün, welche Farbe auch bei längerem Stehen und beim Erwärmen blieb. Ecgonin wird schon in der Kälte grün.

Da diese Reaktion eventuell brauchbar schien, so wurden zum Vergleich die andern Alkoloide durchprobiert.

Picrotoxin mit Schwefelsäure gelb, + Kaliumbichromat kalt grün, erwärmt sofort schwarzbraun.

Colchicin mit Schwefelsäure gelb, + Kaliumbichromat kalt schmutzigblau, erwärmt gelbbraun.

Digitalin mit Schwefelsäure farblos, + Kaliumbichromat rotbraun umrändert, erwärmt schmutzigviolett.

Morphin mit Schwefelsäure farblos, + Kaliumbichromat grün, erwärmt schmutzigbraun.

Narcotin mit Schwefelsäure grünlich gelb, + Kaliumbichromat über grün zu schmutziggrau, erwärmt braunschwarz.

Codein mit Schwefelsäure farblos, + Kaliumbichromat dunkelgrün, erwärmt schmutzigblau.

Strychnin mit Schwefelsäure farblos, + Kaliumbichromat schön blau dann violett, erwärmt gelbrot dann braun.

Veratrin mit Schwefelsäure kirschrot, + Kaliumbichromat schmutziggrün, erwärmt kirschrot.

Brucin mit Schwefelsäure rosa, + Kaliumbichromat dunkelrot, erwärmt gelb.

Atropin mit Schwefelsäure farblos, + Kaliumbichromat rotbraun dann grün, erwärmt schmutzigbraun.

Aconitin mit Schwefelsäure farblos, + Kaliumbichromat rotbraun dann grün, erwärmt schwarzbraun.

Diese Reaktion also vielleicht brauchbar, da die andern Alkaloide teilweise schon mit Schwefelsäure allein Färbung geben, mindestens aber nach Zugabe von Kaliumdichromat und Erwärmen nicht grün bleiben. Da Ecgonin schon in der Kälte grün wird, so scheint es reduzierend zu wirken, und diese Eigenschaft bei Cocain auf dessen Ecgoningehalt zu beruhen.

Dieser Reduktionswirkung nachgehend, wurden Cocain und Ecgonin noch mit Eisenchlorid und Ferricyankalium, Fehlingscher Lösung, Phosphormolybiänsäure und Ammoniak und Calomel zusammen gebracht. Aber blos bei Calomel trat Reaktion ein.

7) Cocainchlorhydrat + Calomel gaben schon beim Anhauchen Reduktion. Ecgoninchlorhydrat + Calomel ebenfalls. Reines Cocain wurde erst beim Erwärmen langsam schwarz. Reines Ecgonin beim Erwärmen sofort.

10) Cocain und Ecgonin + Salpetersäure + Zinnchlorür keine Veränderung.

11) Cocain und Ecgoin + Rohrzucker + Schwefelsäure, nichts charakteristisches.

12) Cocain und Ecgonin + Fröhde's oder Erdmann's Reagenz, kalt oder erwärmt, farblos.

13) Cocain + Salzsäure + Jodsäure gibt gelben Niederschlag, der beim Erwärmen an Farbe intensiver wird. Abgedunstet bleibt ein gelber Rückstand, der mit Zinnchlorür braun wird.

Ecgonin + Salzsäure + Jodsäure giebt gelbe Lösung, aber keinen Niederschlag, abgedunstet bleibt gelber Rückstand, der mit Zinnchlorür grüngelb wird.

Nach Zugabe von Zinnchlorür trat bei beiden zuletzt Lösung ein. Diese mit Kaliumferrocganat versetzt und ab-

gedunstet, gab bei Cocain einen bläulichen, bei Ecgonin einen schön blauen Rückstand.

14) Cocain + Schwefelsäure + Jodsäure bleibt, auch beim Erwärmen farblos, allmählich entsteht weisser Niederschlag, mit Zinnchlorür entsteht gelber Niederschlag mit rotbraunen Streifen, umgeschüttelt rein gelb.

Ecgonin + Schwefelsäure + Jodsäure kalt farblos, erwärmt kirschrote Streifen, die je länger man erwärmt desto deutlicher werden, zuletzt schmutzig violettrot. Mit Zinnchlorür gelber Niederschlag, der beim Erwärmen braun wird.

15) Cocain + Salpetersäure + Jodsäure auch beim Erwärmen farblos, abgedunstet farbloser Rückstand.

Ecgonin + Salpetersäure + Jodsäure kalt farblos, erwärmt rot, dann braun vom Rand aus, abgedunstet braungelber Rückstand.

Nach diesen Versuchen eventuell zu gebrauchen:

Ecgonin mit Schwefelsäure + Jodsäure längere Zeit erwärmt kirschrot; mit Salpetersäure + Jodsäure erwärmt rot, dann braun, abgedunstet braungelber Rückstand. Cocain in beiden Fällen, auch beim Erwärmen farblos mit weissem Rückstand beim Abdunsten.

Den bei 13 mit Kaliumferrocganat + Zinnchlorür beim Abdampfen erhaltenen blauen resp. bläulichen Rückstand gaben bei Controllversuch leider diese beiden schon allein auch ohne Cocain oder Ecgonin.

16) Cocain + Chlorwasser: kalt und erwärmt farblos, abgedunstet weisser Rückstand, der mit Schwefelsäure farblos bleibt.

Ecgonin + Chlorwasser: kalt und erwärmt ebenfalls farblos, der beim Abdunsten erhaltene weisse Rückstand wird aber mit Schwefelsäure grünlich, und es hinterbleibt auch beim nochmaligen Abdampfen schwach grünlicher Rückstand.

17) Cocain + Bromwasser: Roter Niederschlag. Beim Abdunsten bleibt ein gelb bis hochroter amorpher Rückstand, der mit Schwefelsäure nicht verändert wird.

Ecgonin + Bromwasser: Kein Niederschlag, abgedunstet farbloser Rückstand, der mit Schwefelsäure rot wird.

Chlorcocain mit Schwefelsäure also nichts.

Chlorecgonin mit Schwefelsäure grün, abgedunstet grünlicher Rückstand.

Bromcocain rot, mit Schwefelsäure bleibend.

Bromecgonin farblos, erst mit Schwefelsäure rot.

18) Cocain und Ecgonin mit 2 gr Salpetersäure abgedampft, 2 gr Kaliumcarbonatlösung dazu und abgedunstet:

Cocain = farbloser Rückstand.

Ecgonin = braungelber.

19) Cocain und Ecgonin in Alkohol gelöst, zu je 2 cc der Lösung je einige Tropfen Schwefelkohlenstoff, einige Zeit stehen gelassen. Dann 1 Tropfen einer Kupfersulfat-Lösung 1 : 200. Keine Reaktion.

20) Cocain und Ecgonin zuerst mit Zinnchlorür kalt und erwärmt, dann mit den conc. Mineralsäuren, kalt und warm, abgedunstet: keine Reaktion.

21) Cocain und Ecgonin mit Salzsäure abgedampft, Cobaltnitratlösung hinzu gab keine Veränderung. Auf Zusatz von 1 Tropfen conc. Schwefelsäure bei Ecgonin verschwindende Reaktion, bei Cocain aber jeder Krystall, jede Stelle, wo beim Abdunsten sich Alkaloid angesetzt, prachtvoll blau, das mit Lösung des Cocains langsam verschwindet. Die Farbe wurde, wie Controll-Versuche ergaben, blos durch die durch Schwefelsäure frei gemachte Salzsäure bei ihrem Einwirken auf das Cobaltsalz hervorgebracht. Keine Färbung ergab sich, wenn man zu dem mit Salzsäure abgedampften Cocain zuerst Schwefelsäure und dann Cobaltnitrat gab. Vergleich der Reaktion: Alkaloid mit Salzsäure abgedampft, dann Cobaltlösung, zuletzt 1 Tropfen Schwefelsäure ergab bei den andern Alkaloiden folgende Resultate:

Picrotoxin + Cobaltnitrat farblos, + Schwefelsäure farblos.

Digitalin + Cobaltnitrat blassblau, + Schwefelsäure blutrot.

Colchicin + Cobaltnitrat farblos, + Schwefelsäure dunkelrotbraun.

Morphin + Cobaltnitrat braune Streifen, + Schwefelsäure verschwindend.

Codein + Cobaltnitrat blassblau, + Schwefelsäure farblos.

Narcotin + Cobaltnitrat farblos, + Schwefelsäure gelbgrün.

Strychnin + Cobaltnitrat farblos, + Schwefelsäure dunkelgrün.

Veratrin + Cobaltnitrat farblos, + Schwefelsäure gelb.

Brucin + Cobaltnitrat blassblau, + Schwefelsäure blutrot.

Atropin + Cobaltnitrat blassblau, + Schwefelsäure blutrot.

Aconitin + Cobaltnitrat grünlich, + Schwefelsäure blutrot.

Cocain giebt also mit Salzsäure abgedampft, + Cobaltnitratlösung keine Färbung, sobald aber ein Tropfen Schwefelsäure beigefügt wird, so wird jeder Krystall, jede Stelle, wo Rückstand sich befindet, schön hellblau, welche Färbung mit der Lösung des Cocain verschwindet; bei Ecgonin tritt diese Färbung nicht immer und dann nur sehr flüchtig ein, die andern Alkaloide geben entweder schon mit Cobaltnitrat allein oder auf Zusatz von Schwefelsäure andre Färbungen.

22) Cocain und Ecgonin mit Nickelsalzen und den Mineralsauren ergaben keine Veränderung.

23) Cocainchlorhydrat (0,1 : 10 Wasser) mit 1 Tropfen Paraldehyd: Die Flüssigkeit wurde zuerst rötlich schimmernd, dann beim Erwärmen hellblau, mit Zinnchlorür wieder entfärbt.

Ecgonin ergab keine Veränderung.

Diese Reaktion mit Paraldehyd + Cocain wurde leider blos einmal erhalten. Bei vielen Wiederholungen gelang es nicht mehr, die Färbung zu erhalten. Ich kann blos annehmen, dass Paraldehyd an der Luft sich veränderte und dann die Reaktion nicht mehr gab.

Ausserdem wurden noch viele Versuche gemacht, aber mit negativem Erfolg, und sollen hier blos noch summarisch angegeben werden je mit Cocain und Ecgonin und folgenden Reagenzien nnd Körpern:

Phenol, Thymol, 1 % wässerige Turfurollösung + 1 cc Schwefelsäure, Benzaldehyd + Zinnchlorür, Formalinschwefelsäure, Traubenzucker in alkalischer Lösung + Jodsäure, Methylenblau + Mineralsäuren, Selensäure + Mineralsäuren, Selenige Säuren allein und + Mineralsäuren, Cersulfat + Schwefelsäure, Gerbsäure + Bromwasser, Benzaldehyd + Alkohol zu gleichen Teilen + Schwefelsäure, Chloral, Bromal, Turfurol, 0,3 % Uranylacetat + 0,2 % Natriumacetat, Asaprol + Schwefelsäure, Kupfersulfat + Natriumthiosulfat + verdünnte Schwefelsäure, Ammonniobat, Kaliumfluorniobat + Mineralsäuren, Chloralhydrat + 15 Tropfen Schwefelsäure, Kaliumwismutjodid + Zinnchlorür, Hydrochinon + Mineralsäuren, Rhodankalium + Mineralsäure, Resorcin + Mineralsäuren, vanadinsaures Ammon + Schwefelsäure, Antimontrichlorid, Kaliumpermarganat in Schwefelsäure 1 : 200 gelöst, α-Naphtol + Schwefelsäure, Cyankalium + Kaliumnitrit, Schmelzen mit Bleisuperoxyd + Mineralsäuren. Diese Reagenzien wurden in vielen Variationen versucht, einmal Säure zuerst, dann Reagenz und umgekehrt, bald in Lösung bald in Krystallen, in grösseren und kleineren Mengen, kalt und erwärmt, abgedunstet und wieder reagiert. Ausserdem wurden am Schlusse jedes Versuchs noch Kali, Ammoniak, Zinnchlorür, Kaliumpermanganat zugegeben, um zu sehen, ob vielleicht dadurch Veränderungen, und trotz aller dieser vielen Versuche ein fast vollständig negatives Resultat, so dass es fast scheinen will, als würde man für Cocain und Ecgonin überhaupt keine Farbenreaktion mehr finden, oder vielleicht erst dann, wenn wir über die Aetiologie der Alkaloidfarbenreaktionen[1]) mehr wissen wie jetzt. Es wurden die Versuche blos desswegen ausführlicher angegeben, um demjenigen, der ebenfalls auf Reaktionensuche ausgehen sollte, wenigstens vor vielen unnützen Reagieren zu bewahren, und ihm gleich entweder andere Körper oder andere Reihen-

1) Pharmazeutische Post 32. Jahrg. Nr. 2 uud Pharmazeut. Centralhalle 39, 841.

folge der Reaktionen oder Mengenverhältnisse nehmen zu lassen.

Verwendbar sind, wenn auch nicht besonders charakteristisch, die Reaktionen mit Calomel, Bromammon + Schwefelsäure, Kaliumbichromat + Schwefelsäure für Cocain und Ecgonin, mit Salzsäure + Jodsäure und Schwefelsäure + Jodsäure für Ecgonin, mit Cobaltnitratlösung für Cocain.

Als Schluss des 4. Teils der Arbeit waren über den gerichtlichen Nachweis des Ecgonins, da noch gar nichts darüber bekannt, eingehende Versuche anzustellen. Es war sein Verhalten gegen Lösungsmittel, gegen die allgemeiner Alkaloidreagentien, gegen die verschiedenen Ausschüttlungsflüssigkeiten zu studieren, und aus den gewonnenen Erfahrungen eventuell ein Nachweisverfahren für dasselbe zu ermitteln. Bei den Versuchen wurde immer zum Vergleich Cocain mit herangezogen.

Zuerst wurde die Löslichkeit in verschiedenen Flüssigkeiten untersucht:

Versuch 83.

	Cocain	Ecgonin ohne Säure	Ecgonin mit Säure
Wasser	erst beim Erhitzten, beim Erkalten aber keine Ausscheidung	sofort	sofort
Aether	leicht	nicht	langsam beim Erwärmen
Benzol	leicht	nicht	„
Chloroform	leicht	nicht	„
Petroläther	langsam	nicht	„
Amylalkohol	langsam	nicht	„
Essigäther	leicht	nicht	„
Alkohol	leicht	beim Erwärmen	leicht.

Ecgonin ist also in keiner der gewöhnlichen Ausschüttlungsflüssigkeiten löslich, erst auf Säurezusatz und beim Erwärmen.

Versuch 84.

Es wurde nun versucht, ob dasselbe in den gewöhnlichen Extraktionsflüssigkeiten löslich sei:

Alkohol + Oxalsäure,	Cocain leicht,	Ecgonin langsam, erwärmt schnell, beim Erkalten keine Ausscheidung.
Alkohol + Weinsäure,	Cocain leicht,	langsam, erwärmt schnell.
Glycerin + Weinsäure	„ „	leicht.
Alkohol + Salzsäure	„ „	leicht.
Alkohol + Schwefelsäure	„ „	leicht.

Ecgonin geht also nach den Methoden Dragendorff, Kippenberger, v. Senkowski leicht in die Extraktionsflüssigkeit über, nach Stass-Otto und Hilger-Küster ebenfalls, da ja warm extrahiert wird, und Ecgonin sich beim Erkalten nicht mehr ausscheidet. Durch den Tanninzusatz bei Kippenberger wird es nicht abgeschieden, da es mit demselben nicht gefällt wird.

Versuch 85.

Ecgonin in Lösung wurde nun mit Natriumcarbonat, Kalilauge, Ammoniak, Kaliumbicarbonat, Salmiak und Ammoniak versetzt; es blieb aber, während bei Cocain überall sofort Fällung erfolgte, bei Ecgonin in allen Fällen die Lösung klar.

Versuch 86.

Ecgonin wurde dann zuerst aus saurer, dann mit Natriumcarbonat und Kalilauge alkalisch gemachter, zuletzt mit Ammoniak, und Salmiak + Ammoniak versetzter wässeriger Lösung (0,1 : 10 und davon je 100 cc) je mit Aether, Chloroform, Benzol, Petroläther, Aether + Chloroform, Alkohol + Chloroform, Essigäther und Amylalkohol ausgeschüttelt. In keiner Flüssigkeit war auch nur eine Spur von Ecgonin gelöst. Ausschüttlungen aus neutraler Lösung, aus mit Kaliumbicarbonat versetzter mit alkoholischem Chloroform, und aus mit NaCl versetzter mit Aether + Chloroform ergaben ebensowenig einen Rückstand.

Nach diesen Versuchen hat Ecgonin nicht die Eigenschaften der übrigen Alkaloide, Glykoside und Bitterstoffe.

Der Grund, warum es durch kein Fällungsmittel im Versuch 85, noch durch irgend eine Flüssigkeit im Versuch 86 gefällt resp. extrahiert wurde, liegt auf jedenfall darin, dass Ecgonin ebensowohl Säure- als Basencharakter hat, d. h. in allen Fällen Salze zu bilden vermag, die in die Flüssigkeit nicht übergehen.

Es war noch das Verhalten des Ecgonins gegen die allgemeinen Alkaloidreagentien nachzuprüfen.

Versuch 87.

Cocain und Ecgonin wurden je 0,1 gr in 10 gr Wasser gelöst, und davon je 1 gr mit folgenden Reagentien versetzt:

		Cocain	Ecgonin
Tannin	kalt	—	—
	erwärmt	—	—
Quecksilberchlorid	kalt	weisser Niederschl.	—
	warm	Lösung	—
Phosphormolybdänsäure	kalt	gelber Niederschlag	gelbweisser Niederschlag
	warm	stärker, keine Lösung	stärker, keine Lösung
Kaliumwismutjodid	kalt	blutroter N.	hellroter N.
	warm	Lösung	Lösung
Platinchlorid	kalt	schmutzigweisser N.	—
	warm	keine Lösung	—
Jodjodkalium	kalt	brauner N.	brauner N.
	warm	Lösung	Lösung
Phosphorwolframsäure	kalt	rein weisser N.	weisser, rötlich schimmernder N.
	warm	keine Lösung	Lösung
Goldchlorid	kalt	gelber, krystallinischer N.	—
	warm	keine Lösung	—

		Cocain	Ecgonin
Kaliumpermanganat	kalt	brauner, sich zusammenballender N.-Füssigkeit entfärbt	brauner, feinpulveriger N.
Bromwasser	kalt	gelber N., der sich in viel Wasser wieder auflöst	—
Palladiumchlorür	kalt	Niederschlag	—
Quecksilberjodid-jodkalium	kalt	weisser N.	—
	warm	keine Lösung	—
Eisenchlorid	kalt	Trübung	Trübung
	warm	rot	rot

Ecgonin giebt also blos mit Phosphormolybdänsäure, Kalium wismuthjodid, Jodjodkalium und Phosphorwolframsäure Niederschläge.

Nachdem aus Versuch gesehen, dass Ecgonin aus wässeriger Lösung in keine der gewöhnlichen Ausschüttlungsflüssigkeiten übergeht, war zu ermitteln, ob dies nicht vielleicht aus trockner Substanz der Fall sei.

Versuch 88.

Ecgoninlösung 0,1 : 10 gr wurde teils mit Seesand, teils mit Gyps eingetrocknet, gepulvert und im Soxhletapparat a. aus saurer, b. aus neutraler, c. aus alkalischer Lösung extrahiert 1) mit Aether, 2) mit Aether + Alkohol, 3) mit Chloroform.

Blos aus saurer Lösung mit Aether + Alkohol und zwar aus Seesand blieb ein geringer Rückstand von Ecgonin beim Verdampfen. Aus Gyps und mit den andern Flüssigkeiten war überhaupt nichts zu erhalten.

Versuch 89.

Die wässerige Ecgoninlösung wurde mit Tierkohle gekocht, abfiltriert und die Kohle mit Alkohol ausgezogen. Die Kohle hatte aber nichts aufgenommen.

Versuch 90.

Es war nach diesen Versuchen anzunehmen, dass Ec-

gonin nur in trockenem Zustande, und nur in Alkohol oder Wasser übergehe.

Es wurden 100 gr Fleisch mit 0,1 Colchicin, 0,1 Strychnin und 0,2 Ecgonin vergiftet, 8 Tage offen an der Luft stehen gelassen, und dann nach Stass untersucht. Colchicin und Strychnin wurden durch öfteres Ausschütteln vollständig extrahiert (bis die verdunstete Flüssigkeit nichts mehr hinterliess, was eine Reaktion gab), dann die wässerige Flüssigkeit, die jetzt blos mehr Ecgonin enthielt, wieder sauer gemacht, mit Seesand eingetrocknet, in eine Patrone aus Filtrierpapier gefüllt und mit warmem Alkohol extrahiert. Es hinterblieb aber eine schwarze Flüssigkeit, die durch nichts klar zu bringen war, und es so unmöglich machte, Ecgonin rein zu bekommen, um Reaktionen anstellen zu können.

Es war nun noch der Versuch zu machen, Ecgonin aus seinen Lösungen durch eines seiner Fällungsmittel zu entfernen, und daraus zu gewinnen.

Versuch 91.

Ecgonin 0,5 gr wurde mit conc. Jodjodkalilösung ausgefällt, durch Asbest abgesaugt, gut ausgewaschen, der Rückstand mit noch feuchtem Silberoxyd versetzt, und nach dem Absetzen filtriert. Es musste, wenn die Verbindung des Ecgonins mit Jodjodkalium durch Silberoxyd zersetzt war, Ecgonin im Filtrate sich befinden. Es blieb beim Abdampfen desselben aber kein Rückstand. Da wegen der feinpulverigen Beschaffenheit des durch Jodjodkali erhaltenen Niederschlags die Flüssigkeit sehr langsam absetzt, so sehr lange stehen muss und also leicht Zersetzungen oder Superjodidbildungen eintreten konnten, so wurde statt Jodjodkali Phosphormolybdänsäure genommen.

Versuch 92.

0,5 Ecgoninlösung damit ausgefällt, abfiltriert, ausgewaschen und der Rückstand mit Baryumoxyd, das mit wenig Wasser zu milchiger Flüssigkeit angerührt war, versetzt. Das Filtrat, in dem Ecginon wieder sein sollte, wurde durch Einleiten von Kohlensäure vom gelösten Baryumhydroxyd befreit, was aber mehrere Tage dauerte, und das Filtrat

dann im Vacuum verdunstet. Es blieb aber auch hier kein Rückstand. Die Verbindung des Ecgonins mit Jodjodkali und Phosphormolybdänsäure war durch Silberoxyd resp. Baryumoxyd nicht zersetzt worden und war Ecgonin auf diese Weise also auch nicht zu gewinnen.

Fasse ich das während dieser Arbeit Beobachtete zusammen, so ergeben sich folgende Resultate.

ad I. Das Verfahren Stass-Otto, Extraktion mit weinsaurem Alkohol hat sich bei den vielen Versuchen zumal in Verbindung mit dem Hilger-Küsterschen Gypsverfahren als das zur Zeit immer noch beste erwiesen, da es bei gleichen Resultaten wie bei den andern Methoden angenehmes und schnelles Arbeiten ermöglicht. Ebenso hat sich gezeigt, dass der Amylalkohol ganz gut durch andere Flüssigkeiten ersetzt werden kann, und hat sich hier der Vorschlag Kippenbergers, Gewinnung des Morphins mit alkoholischem Chloroform aus mit Kaliumbicarbonat versetzter Lösung sehr gut bewährt. Im Uebrigen habe ich bei der Methode Kippenberger sonstige Vorteile vor den andern nicht gefunden. Sie giebt vielleicht bei einigen Alkaloiden bessere Resultate, aber ich glaube, dass das unangenehme Arbeiten mit den durch Glycerintannin gewonnenen Extraktionsflüssigkeiten ihr Einbürgern in die Praxis verhindern wird. Dasselbe gilt für das Verfahren, das von Senkowski empfohlen.

ad II. Als beste allgemeine Ausschüttlungsflüssigkeit hat sich Chloroform erwiesen.

Beste Ausschüttlungsflüssigkeiten für die einzelnen Alkaloide:

Für Colchicin alle sehr gut aus saurer Lösung.

Für Digitalin Chloroform, Alkohol + Chloroform aus saurer Lösung.

Für Picrotoxin Aether + Chloroform, Alkohol und Chloroform, Benzol aus saurer Lösung.

Für Brucin Aether, Chloroform aus Natroncarbonat oder ammoniakalischer Lösung.

Für Veratrin Chloroform, Aether + Chloroform, Alkohol + Chloroform, Essigäther aus mit Natroncarbonat versetzter, wenn Aether. Benzol, so besser aus ammoniakalischer Lösung.

Für Strychnin Chloroform, Alkohol + Chloroform, Benzol aus Na_2CO_3 und NH_3Lösung.

Für Atropin Chloroform, Aether + Chloroform, Alkohol + Chloroform, Benzol aus Na_2CO_3 und NH_3Lösung.

Für Codein Alkohol + Chloroform, Benzol, Essigäther aus Na_2CO_3 und NH_3Lösung.

Für Morphin Essigäther aus ammoniakalischer, Alkohol + Chloroform aus mit Kaliumbicarbonat versetzter Lösung.

Emulsionen am meisten mit Benzol, am wenigsten mit Aether und Essigäther.

Natriumcarbonat und Ammoniak gleich gut bei Brucin, Strychnin, Atropin, Codein, Ammoniak besser bei Veratrin, Ammoniak allein gut bei Morphin.

ad III. Hier hat sich erwiesen, dass die Alkaloide im Allgemeinen viel widerstandsfähiger gegen Fäulnissprozesse sind, als man bis jetzt geglaubt und noch von vielen Medizinalbeamten angenommen wird. Die allgemeine Annahme, dass bei weit fortgeschrittener Fäulnis sich blos mehr eine Untersuchung auf anorganische, und vielleicht einige resistentere organische Gifte wie Strychnin und Cantharidin lohne, dürfte also nicht mehr zutreffen.

Es wurden nemlich nachgewiesen:

Digitalin	nach 169	Tagen	(120)
Picrotoxin	„ 161	Tagen	(25)
Colchicin	„ 258	„	(90)
Brucin	„ 250	„	(100)
Veratrin	„ 266	„	—
Strychnin	„ 250	„	(11 Jahre)
Codein	„ 254	„	(60)
Morphin	„ 260	„	(66)

(Die eingeklammerten Zahlen geben die bis jetzt bekannte Widerstandsdauer an).

ad IV. Eine Ausnahme von obiger Thatsache macht

aber das Cocain. Dasselbe konnte aus Leichenteilen blos nach 14 Tagen noch nachgewiesen werden, später nicht mehr. Kommt dasselbe zuerst in den lebenden Organismus, was meistens der Fall sein dürfte, so wird seine Nachweisbarkeit noch viel kürzer sein. Dazu kommt, dass trotz vielen Suchens weder für Cocain noch Ecgonin eine wirklich charakteristische Reaktion gefunden wurde, und so der Nachweis sehr erschwert, im Falle erfolgter Zersetzung beinahe unmöglich ist. Die erhaltenen Reaktionen sollen, da vielleicht doch auch so gut wie die bis jetzt bekannten, hier angegeben werden:

1) Cocain und Ecgonin bleiben mit einigen Tropfen Schwefelsäure farblos, giebt man einem Krystall Kaliumbichromat hinzu, so wird dieser rotbraun umrändert, dann ganz rotbraun, beim Erwärmen bleibend schön dunkelgrün. Ecgonin wird schon in der Kälte grün. Die andern Alkaloide geben teilweise schon mit Schwefelsäure eine andere Färbung, teils bleiben sie beim Erwärmen nicht grün.

2) Ecgonin mit Schwefelsäure + Jodsäure längere Zeit erwärmt, wird kirschrot, dann braun, abgedunstet bleibt braungelber Rückstand. Cocain bleibt farblos, und giebt abgedunstet farblosen Rückstand.

3) Ecgonin + Chlorwasser abgedunstet, wird mit Schwefelsäure grün. Cocain farblos.

4) Ecgonin + Bromwasser abgedunstet, bleibt farbloser Rückstand, der mit Schwefelsäure rot wird. Cocain + Bromwasser abgedunstet giebt roten Rückstand, der mit Schwefelsäure rot bleibt.

5) Ecgonin + Salpetersäure + Jodsäure bleibt kalt farblos, wird erwärmt rot, dann braun vom Rande aus, abgedunstet bleibt braungelber Rückstand. Cocain bleibt immer farblos.

6) Cocain mit Salzsäure abgedampft + Cobaltnitratlösung giebt keine Färbung, setzt man aber 1 Tropfen Schwefelsäure hinzu, so wird jeder Krystall, jede Stelle, wo auf dem Schälchen sich Cocain befindet, schön hellblau, welche Färbung mit der Lösung des Cocains verschwindet;

bei Ecgonin tritt diese Färbung nicht immer, höchstens schnell verschwindend ein. Die andern Alkaloide geben entweder schon mit Cobaltnitrat oder auf Zusatz von Schwefelsäure andere Färbungen.

Von den bis jetzt vorgeschlagenen Reaktionen habe ich blos die Reduktion mit Calomel brauchbar gefunden. Die Angaben Kuborne's jr., dass Cocain mit Salpetersäure abgedampft, mit alkoholischem Kali violett werde, ebenso Schell's, dass auch Pilocarpin Calomel reduziere, und Lenz's, dass Cocain mit Aetzkali geschmolzen eine grüngelbe bis bläulichrosa Färbung gebe, kann ich nicht bestätigen.

Die speziellen Versuche über Nachweisbarkeit des Ecgonins ergaben, dass dasselbe in keiner der bis jetzt angewandten Ausschüttlungsflüssigkeiten löslich ist, und in keiner Weise wässerigen Lösungen, ob sie nun sauer, alkalisch oder ammoniakalisch sind, durch diese Flüssigkeiten entzogen werden kann. Da auch die Versuche, Ecgonin aus eingetrocknetem Material, wie Seesand, Gyps, oder durch Fällung mit Jodjodkalium oder Phosphormolybdänsäure und Zersetzung dieser Verbindungen mit frischgefälltem Silberoxyd resp. Baryumoxyd, zu gewinnen negatives Resultat hatten, so kann blos die Thatsache festgestellt werden, dass Cocain aus Leichenteilen, sobald die Zersetzung in Ecgonin eingetreten ist, einstweilen nicht mehr nachzuweisen ist.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrat Professor Dr. Hilger, für die wohlwollende Unterstützung, die er mir bei Ausführung dieser Arbeit entgegenbrachte, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.